

N° D'ORDRE :

35

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean KROLL

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE CÉTONES,
OU ALDÉHYDES, ET PHÉNOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1933 devant la Commission d'examen :

Président..... MM. RICHARD, professeur.

Examineurs.. } DUPONT, professeur.
DAURE, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

6, Place Saint-Christoly

1933

N° D'ORDRE :

35

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean KROLL

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE CÉTONES,
OU ALDÉHYDES, ET PHÉNOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1933 devant la Commission d'examen :

Président..... MM. RICHARD, professeur.

Examineurs... { DUPONT, professeur.
DAURE, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

6, Place Saint-Christoly

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen</i>	DUPONT	Chimie industrielle.
<i>Doyens honoraires</i> ...	PADÉ	Recteur de l'Académie de Dijon.
	PICART	Astronomie.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	BÉNARD.	
	VÈZES.	
	VIGOUROUX.	
	SAUVAGEAU.	
	BOUNHIOL.	
	DEVAUX.	
	N	Calcul infinitésimal. Analyse supérieure.
	PICART	Astronomie.
	GUINCHANT.	Physique générale.
	RICHARD. .	Chimie organique.
	DUPONT	Chimie industrielle.
	CHAINE	Anatomie comparée et Embryogénie.
<i>Professeurs</i> ..	TROUSSET. .	Mécanique rationnelle.
	MERCIER	Physique expérimentale.
	DAGUIN	Géologie et Minéralogie.
	DAURE	Physique.
	KIRRMANN ..	Chimie minérale et Chimie physique.
	FEYTAUD	Zoologie et Physiologie animale
	DANGEARD ..	Botanique.
	GENEVOIS ...	Physiologie végétale et chimie biologique.
<i>Maîtres de conférences</i> ..	AVEL	Zoologie.
	GARD	Botanique.
	TRUCHET ...	Chimie.
<i>Maître de conf. adjoint</i>	ARRIVAUT.	
<i>Secrétaire</i> ...	ARTIGUELONG.	



A LA MÉMOIRE TOUJOURS PRÉSENTE
DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A TOUS LES MIENS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR K. SLAWINSKI

Souvenir reconnaissant de son ancien élève.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. BRAUN

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON CHER MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. RICHARD

*Hommage respectueux de vive gratitude
et de profonde affection.*

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude
des réactions entre cétones ou aldéhydes
et phénols.**

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE CÉTONES OU ALDÉHYDES ET PHÉNOLS

INTRODUCTION

Les cétones, que l'on peut considérer comme des aldéhydes secondaires, présentent, on le sait, avec les aldéhydes une grande communauté dans les réactions. En particulier, elles se comportent avec les phénols d'une manière analogue ou très voisine.

De nombreux chimistes ont étudié l'action des phénols sur les cétones et plus nombreux encore sont ceux qui étudièrent leur action sur les aldéhydes.

Nos recherches personnelles concernent presque uniquement les réactions entre les cétones et les phénols. Cependant, la parenté entre les réactions phénol-cétone et phénol-aldéhyde nous a décidé à les traiter de pair, dans une étude critique que nous allons présenter.

La divergence des opinions, la variété des produits réactionnels pouvant appartenir aux types de combinaisons chimiques les plus divers, l'absence enfin d'un travail d'ensemble sur la question avec sa très vaste bibliographie, tout cela nous a décidé, en effet, à consacrer une large place à une étude critique.

Nous y avons été amené encore par une autre raison.

Au domaine des réactions entre aldéhydes, ou cétones, et phénols se rapporte, comme on le sait, le problème important des résines artificielles, résines ayant de vastes applications dans de nombreuses industries, et dont la structure n'a pu être, jusqu'à présent, déterminée d'une manière précise. En effet, l'établissement direct de leur constitution ne peut se faire par les moyens connus car beaucoup d'entre elles forment des mélanges colloïdaux qu'on n'arrive pas à séparer; leur infusibilité, leur insolubilité, leur poids moléculaire très élevé, ainsi que l'impossibilité de les purifier, par distillation par exemple, en sont également la

cause. Il existe néanmoins de nombreux travaux traitant de ces résines artificielles que l'on obtient aujourd'hui, dans le monde entier, suivant des méthodes diverses ayant fait l'objet d'innombrables brevets. Ces travaux nous donnent des aperçus plus ou moins complets au point de vue industriel ou pratique, se rapportant au problème des résines artificielles, et souvent aussi des théories et des hypothèses concernant leur constitution. Toutes ces hypothèses et ces théories, plus ou moins vraisemblables, se déduisent, ou du moins devraient se déduire, des résultats obtenus par les différents auteurs qui ont recueilli des corps **intermédiaires dont la constitution a pu être nettement établie**. Un certain nombre de ces corps ont été effectivement isolés au cours des différents stades de formation des résines artificielles, mais selon toute probabilité, les corps isolés ne constituent qu'une faible partie des produits transitoires qui prennent en réalité naissance. En est une preuve la multitude des combinaisons les plus diverses qu'ont obtenues les nombreux chimistes s'occupant des condensations entre aldéhydes, ou cétones, et phénols, chimistes dont le but n'était pas de préparer des substances résineuses mais, au contraire, en appliquant des conditions expérimentales appropriées, d'obtenir des composés nettement identifiables par les méthodes usuelles. Mais tandis qu'il existe des travaux traitant de façon plus ou moins approfondie le problème entier des résines artificielles, il n'existe aucun **travail d'ensemble** sur les produits bien définis dont nous venons de parler. Notre étude critique traitera donc de ces derniers produits (cependant, pour présenter le sujet dans toute son étendue, nous introduirons aussi un court chapitre sur les résines artificielles) et nous espérons qu'elle pourra ainsi contribuer à jeter quelque lumière dans la connaissance de la nature intime de ces résines artificielles, résines dont l'importance industrielle est si considérable.

Cette étude est présentée sous forme d'une bibliographie assez complète, que nous nous sommes efforcé de rendre systématique, espérant ainsi pouvoir être utile aux chercheurs qui désireraient s'attaquer à la question. Au cours de cette étude, nous discutons de nombreuses affirmations et nous tirons des conclusions, en tenant compte de certains résultats personnels.

La diversité des résultats obtenus par certains chimistes nous a amené à vérifier quelques-unes de leurs expériences. Nous n'indiquerons, au cours de la partie expérimentale, que celles qui nous ont donné des résultats plus ou moins différents des leurs et qui, par conséquent, peuvent présenter un intérêt. Parmi ces résultats, citons dès maintenant celui concernant le produit de Causse, qui se forme par action de l'acétone sur la résorcine et que son auteur a désigné sous le nom « d'acétone-résorcine ». Nous avons constaté que les données de l'auteur relatives aux propriétés et à la structure de ce corps ne sont pas absolument exactes. Ayant pris connaissance, au cours de nos recherches,

d'un travail de Schmidlin et Lang dans lequel l'édifice moléculaire admis par Causse fut également contesté, nous avons dû constater que la nouvelle figuration de « l'acétone-résorcine », adoptée par ces chimistes, ne répondait pas non plus à la réalité.

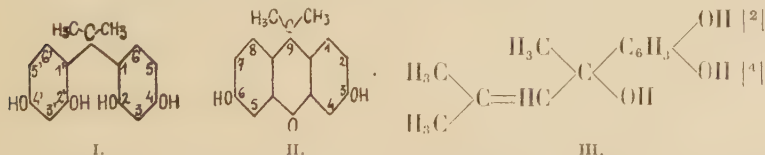
Ces inexactitudes ainsi que le fait, établi par les travaux d'un grand nombre d'auteurs, que les produits réactionnels possèdent des constitutions et des caractères chimiques différents suivant les conditions expérimentales utilisées, nous ont amené à effectuer des expériences dans des conditions nouvelles. Nous sommes resté dans le domaine que nous avons déjà abordé, des cétones et phénols, et plus spécialement, dans celui de l'acétone et de la résorcine.

Nous avons choisi précisément ce méta-diphénol et étudié son action sur les cétones afin d'obtenir :

d'une part, un produit de condensation, dérivé substitué du méthane, un tel composé étant inconnu à partir **des cétones les plus simples** (telles que l'acétone) et des phénols **plurivalents**;

d'autre part, un dérivé du xanthène, de tels corps, formés à partir de ces mêmes cétones et des phénols quels qu'ils soient, n'ayant eux non plus jamais été préparés.

Nous avons de fait obtenu le diméthyl-dirésorcineméthane (formule I), plus exactement, le diméthyl-[tétrory-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane (ainsi que plusieurs de ses dérivés caractéristiques ou produits de coupure par hydrolyse) et le diméthyl-9,9-dioxy-3,6-xanthène (f. II).



A ce propos nous avons constaté les propriétés basiques de l'oxygène de ce dernier composé, en obtenant des sels d'oronium avec divers acides.

La formation de ces dérivés d'oronium a une assez grande importance au point de vue théorique et nous lui consacrons un chapitre spécial.

En changeant les conditions expérimentales, nous avons pu mettre en évidence encore trois autres produits réactionnels de l'acétone avec la résorcine. Bien que leur examen n'ait pas encore été poussé à fond, l'analyse de l'un d'eux (et de son dérivé diacétylé) ainsi que certaines analogies permettent de conclure qu'il s'agit d'une combinaison avec l'oxyde de mésityle $(CH_3)_2C=CH.CO.CH_3$, formé en premier lieu, à savoir de l'alcool-phénol éthylénique (III) ou méthyl-[dioxy-2,4-phényl-1]-[diméthyl-2',2'-vinyl]-carbinol.

Avec « l'acétone-résorcine » de Causse, déjà connue quoique insuffisamment étudiée, cela fait six corps différents qu'on peut obtenir en partant des mêmes composants (acétone et résorcine), et encore nous ne comptons pas une combinaison moléculaire due à Schmidlin et Lang.

Le fait que les mêmes composants (ou des composants analogues) peuvent fournir, selon les conditions expérimentales, des produits appartenant aux types les plus divers de combinaisons chimiques est déjà connu dans la littérature ayant trait à l'action des cétones sur les phénols. Par exemple, en partant de l'acétone et du phénol, Dianine a obtenu deux produits réactionnels (deux types différents); l'acétone et la pyrocatéchine (ortho-diphénol) ou le pyrogallol ont fourni à Wittenberg, à Fabinyi et Széki et à Schmidlin et Lang plusieurs corps appartenant à des types tout à fait différents des deux précédents.

Pour ce qui est des cinq nouveaux composés préparés par union de l'acétone avec la résorcine, nous avons étudié tout particulièrement deux d'entre eux, le diméthyl-dirésorcineméthane et le diméthyl-dioxyxanthène. Ces deux combinaisons ne répondent, ni l'une, ni l'autre, à aucun des types des substances dues à Wittenberg, Fabinyi et Széki, et Schmidlin et Lang. Tandis que le diméthyl-dirésorcineméthane s'apparente à l'un des deux corps isolés par Dianine, le diméthyl-dioxyxanthène ne correspond à aucun des produits de Dianine, Wittenberg, etc. et rentre dans une autre catégorie de dérivés déjà obtenus par action de cétones plus complexes sur les phénols.

L'obtention de nos diverses combinaisons contribue donc, dans une certaine mesure, à éclaircir l'action assez compliquée de l'acétone sur la résorcine en particulier, et des cétones sur les phénols en général.

Nous avons d'ailleurs obtenu, avec quelques homologues de l'acétone, des produits qui sont en principe tout à fait comparables ou analogues au diméthyl-dirésorcineméthane et au dioxydiméthylxanthène et nous avons constaté à ce propos que l'aptitude de ces cétones à réagir sur la résorcine diminue avec l'accroissement de leur poids moléculaire. De même, il nous a été possible de recueillir quelques composés analogues à celui auquel nous avons assigné la formule d'un méthyl-dioxyphényl-diméthylvinyl-carbinol, et cette analogie nous a été prouvée par une série d'analyses et par les propriétés semblables des produits réactionnels. Nous avons constaté, de plus, que les cétones symétriques à radicaux polycarbonés ne fournissent pas de combinaisons de ce genre.

En outre, d'après un certain nombre d'expériences personnelles, nous croyons pouvoir, en traitant « l'acétone-résorcine » de Causse par du formaldéhyde, la transformer en un produit résineux résistant, susceptible peut-être de s'obtenir transparent et de présenter ainsi un intérêt industriel.

Enfin, notre application des réactions entre la résorcine et les cétones à une méthode chronométrique de dosage de ces dernières, nous semble démontrer à son tour l'utilité du travail que nous avons entrepris.

Pour pouvoir nous exprimer plus simplement, nous conviendrons de désigner, dans la suite, les corps provenant de l'union de **m** molécules

d'une cétone ou d'un aldéhyde avec n molécules d'un phénol ou d'un éther de phénol et perte de p molécules d'eau à l'aide du symbole « $m+n-p H_2O$ », m et n prenant, suivant les cas, les valeurs 1.2.3... et p , les valeurs 0.1.2.3....

A la fin de notre exposé, en plus d'une table alphabétique des auteurs, nous donnons trois tables bibliographiques dans lesquelles les travaux sont numérotés de 1 à 560 et classés, dans chacune d'elles, par ordre chronologique. La I^{re} table contient les travaux concernant les réactions entre aldéhydes et phénols (n^{os} 1 à 281); la II^e, celles entre cétones et phénols (n^{os} 282 à 476); la III^e renferme tous les autres travaux (n^{os} 477 à 560). De plus, nous indiquons, pour chaque publication, les pages de notre exposé où il en est question et, inversement, à chaque nom d'auteur dans l'exposé correspond le numéro d'ordre indiqué dans les tables.

Ce travail a été exécuté à la Faculté des Sciences de Bordeaux au Laboratoire de Chimie Organique de M. le Professeur A. Richard.

C'est pour nous un devoir bien agréable à remplir que d'exprimer ici à notre Maître si bienveillant, qui ne s'est jamais lassé de nous prodiguer ses conseils éclairés, nos sentiments les plus sincères de profonde et respectueuse reconnaissance.

Qu'il nous soit également permis d'adresser nos très vifs remerciements à la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux, pour son précieux concours à l'occasion de l'impression de notre travail.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE CRITIQUE DES TRAVAUX RELATIFS AUX CONDENSATIONS DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES, OU DE LEURS ÉTHERS, AVEC DES CORPS A FONCTION CÉTONE OU ALDÉHYDE

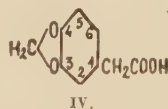
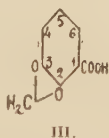
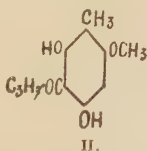
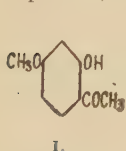
CHAPITRE I. — PHÉNOLS, ALDÉHYDES ET CÉTONES AYANT FAIT L'OBJET DE TRAVAUX. AGENTS DE CONDENSATION UTILISÉS

§ 1. — Phénols.

On utilise les phénols les plus divers dans les condensations avec les aldéhydes ou les cétones. Tels sont :

les mono-, di- et trioxybenzènes et les naphthols;

les phénols où dans le noyau se trouvent, à part les oxhydryles, un ou plusieurs substituants : les crésols, les xylénols, le thymol, le carvacrol, les nitrophénols, les phénols halogénés, les acides : salicylique, m- et p-oxybenzoïque, gallique, crésotinique, oxy-2-naphtoïque-3 et ses arylides; le gaïacol, le p-bromo-gaïacol, le péonol (I), la méthyl- et la diméthyl-phloroglucine, l'aspidinol (dérivé de la phloroglucine; f. II); les oxyaldéhydes (qui suivant le cas réagissent soit comme phénols, soit comme aldéhydes; cf. entre autres Herzog et Kruh [102] et Stoermer et Behn [109]); le β -anthrol, les amino-phénols alcoylés et non alcoylés, le p-tolyl-azo-phénol, etc.



Les *éthers de phénols* (en ne désignant sous ce nom que ceux d'entre eux dont tous les oxhydryles sont alcoylés) : l'anisol, l'o- et le p-brom-anisol, le phénéthol, le vératrol, l'éther diméthylque de la résorcine, les éthers triméthylques du pyrogallol, de la phloroglucine et de l'oxyhydroquinone, les éthers-sels des acides m-alcoxy- ou sym-dialcoxybenzoïques, l' α - et le β -éthoxynaphtalène, l'acide o-pipéronylique (III), l'acide m-homopipéronylique (IV), etc.

Les hydorrésorcines également donnent lieu à des condensations avec les aldéhydes (cf. par exemple les travaux de Vorländer et ses collaborateurs [517]). Ces condensations ressemblent beaucoup, par leur façon

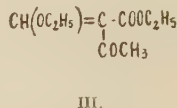
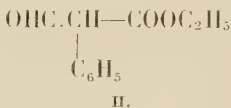
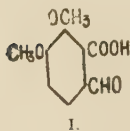
de s'opérer, à celles des aldéhydes avec les phénols. Cependant, elles n'entreront pas dans nos considérations car les *hydrorésorcines* ne manifestent plus le caractère phénolique.

Nous ne traiterons pas non plus des condensations avec les *thio-phénols* ⁽¹⁾.

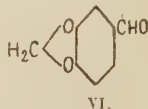
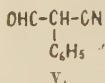
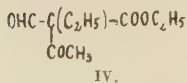
§ 2. — Aldéhydes.

Les aldéhydes utilisés sont :

A. — *Les divers monoaldéhydes aliphatiques et aromatiques.* Par exemple le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et quelques-uns de leurs homologues; le benzaldéhyde, le diphenylacétaldéhyde, quelques aldéhydes non saturés tels que le tiglinaldéhyde ou guaïol $\text{H}_3\text{C}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3).\text{CHO}$ (Doebner [86]), l'aldéhyde cinnamique (Danckwortt [166]; Fabre [216]) dont les produits de condensation avec les phénols n'ont cependant pas été étudiés de très près, et l'*acroléine* (voir par exemple Wohl et Mylo [185]; cf. en outre p. 101) qui n'entrera cependant pas dans nos considérations; plusieurs aldéhydes substitués, tels que les divers oxyaldéhydes : oxyuaphtoïque, salicylique, m- et p-oxybenzoïques, homosalicyle, protocatéchique, vanilline, bromovanilline (quelques-uns de ces oxyaldéhydes pouvant parfois, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, réagir aussi comme des phénols); l'aldéhyde monobromocinnamique (que nous aurions pu classer parmi les aldéhydes non saturés), l'anisaldéhyde, les aldéhydes dichloracétique, bromo- et dibromacétiques, le chloral, le bromal, les acides glyoxylique, phtaldéhydrique, opianique (I), nitropia-



nique; l'éther méthylique de l'acide opianique; l'éther éthylique de l'acide formyl-phényl-acétique (f. II; Jacobson et Ghosh [399]; Baker [442]); cf également Weiss et Werksammer [333] qui ont utilisé l'éther éthylique (ou méthylique) de l'acide éthoxy (ou méthoxy) méthylène-acétylacétique (III), éther qu'on peut envisager, d'après nous, comme forme énolique de l'éther éthylique (ou méthylique) de l'acide formyl-éthyl (ou méthyl)-acétyl-acétique (IV); le nitrile de l'acide formyl-phényl-acétique (f. V; Ghosh [402]); l'aldéhyde asarylique $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\text{CHO}$; le pipéronal (VI), etc.



B. — Un *dialdéhyde aromatique* : l'aldéhyde téréphtalique (Heintschel [136]) qui régit avec ses deux groupes CHO.

(1) Voir par exemple, Baumann [298], [25], [299], [26], [304], [29]; Escalés et Baumann [302]; Fasbender [306], [33]; Troeger et Eggert [321]; Posner [342]; Wichelhaus [373]; Danaïla et Candea [400]; Simonis et Elias [401]; Schönberg et Schütz [447].

C. — Quelques aldéhydes hétérocycliques, à savoir le furfuroï, le méthylfurfuroï et l'oxyméthylfurfuroï, dont la nature des produits obtenus par l'action des phénols n'est cependant pas éclaircie définitivement (2).

Notons qu'on utilise fréquemment, au lieu des aldéhydes eux-mêmes, leurs acétals, dont l'action sur les phénols, comme nous allons le voir, est en principe la même que celle des aldéhydes libres et ceci par suite d'une hydrolyse qu'ils subissent (cf. par exemple, p. 42); on utilise ainsi, au lieu du formaldéhyde, le méthylal (et aussi l'acétate du méthylène-glycol), au lieu de l'acétaldéhyde, l'acétal ordinaire, de l'aldéhyde dichlor-acétique, son semi-acétal, des aldéhydes amino- ou méthylamino-acétiques, les amino- ou méthylamino-acétals (3).

Il importe d'ajouter qu'on a également utilisé, au lieu des aldéhydes, leurs produits d'addition avec les bisulfites alcalins (brevet allemand [78]; Wichelhaus [489]; cf. également Baekeland et Bender [546]) ou avec l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire les cyanhydrines, telles que la cyanhydrine du benzaldéhyde (nitrile de l'acide amygdalique) $C_6H_5.CH(OH)CN$ (4). Tandis que nous traiterons brièvement des dérivés bisulfiteux (p. 74, alinéa 10°), nous ne nous occuperons pas des cyanhydrines d'aldéhydes (ni de celles des cétones, relativement auxquelles cf. Bucherer et Grolée [528]). Du reste, sous l'influence de H_2SO_4 à 73 % utilisé le plus souvent (mais pas toujours (5)) pour leurs condensations avec les phénols, les cyanhydrines s'hydrolysent, avant d'entrer en réaction, en α -oxyacides correspondants (par exemple $C_6H_5.CH(OH)CN \rightarrow C_6H_5.CH(OH)COOH$), lesquels, évidemment, n'ont rien de commun avec des corps aldéhydiques, ni cétoniques (nous parlerons néanmoins de deux oxyacides di- et tricarboniques, à savoir de l'acide malique et de l'acide citrique, pour des raisons qui seront données à la page 73, alinéa 14°).

§ 3. — Cétones.

Les principales cétones, dont quelques-unes possèdent des groupes supplémentaires, utilisées pour leurs condensations avec les phénols sont les suivantes :

A. — CÉTONES ALIPHATIQUES. — 1° L'acétone, la méthyléthylcétone et quelques-uns de leurs homologues;

2° l'acide lévulique $CH_3CO.CH_2CH_2COOH$ (acide γ -cétonique) dont la nature des produits de condensation avec les phénols n'est cependant pas définitivement connue (Selivanoff [305]);

3° la chloracétone (Ed. Lippmann [383]; cf. également Stoermer [512]);

(2) Cf. Baeyer [1]; Claisen [32]; Mülther et Tollens [130]; Goodwin et Tollens [131] où on trouve beaucoup de bibliographie relative au sujet; Commeler [87]; Ekenstein et Blanksma [170]; Fabre [216]; voir en outre p. 404.

(3) Cf. Baeyer [3], [489]; ter Meer [6]; Wichell [71]; Klinkerfues [83]; Delépine [106]; Hantzsch [203]; Hinsberg [217]; Hinsberg et Meyer [233]; Chattaway et Morris [270].

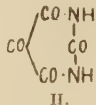
(4) Cf. Bistrzycki et Simonis [513]; Simonis [516]; Stoermer (et C. Decker) [533]; Minovici [518]; cf. également J. Houben et W. Fischer [531].

(5) Cf. Minovici [518]; Houben et Fischer [531] ainsi que Bucherer et Grolée [528].

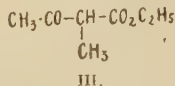
4° l'anhydride succinique (f. I) (6); voir p. 13 et 14 les raisons qui nous font classer ce corps parmi les dérivés cétoniques;



I.



II.

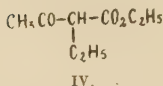


III.

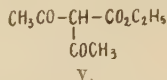
5° l'acide pyruvique (méthylglyoxylique) $\text{H}_3\text{C.CO.COOH}$ (acide α -cétonique) ainsi que les acides mono-, di- et tribromopyruviques (Böttlinger [288], [291], [293]; Homolka [300]; Weber [348]);

6° l'alloxane (uréide complète de l'acide mésoxalique; f. II); quoique ce corps contienne quatre carbonyles, il est évident qu'il faut le considérer comme une monocétone (Boehringer et Fils [325], [326], [327]; Széki [421]);

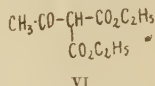
7° les éthers-sels des acides β -cétoniques, tels que les éthers éthyliques (ou méthyliques) des acides : acétylacétique $\text{CH}_3\text{CO-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$, acétylméthylacétique (III), acétyléthylacétique (IV), diacétylacétique (V), oxalacétique $\text{HOOC.CO-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, acétylcarbéthoxylacétique (= acétylmalo-



IV.

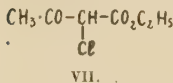


V.

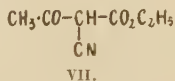


VI.

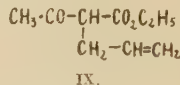
nique; f. VI), acétylchloracétique (VII), acétylcyanacétique (VIII), acétylallylacétique (IX) et d'autres (7);



VII.



VIII.

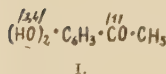


IX.

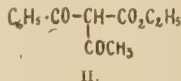
8° l'acide acétonedicarbonique $\text{HOOC.CH}_2\text{-CO.CH}_2\text{-COOH}$ (Pechmann (et Burton) [315]; A. Müller [423]).

B. — CÉTONES ALIPHATO-AROMATIQUES. — 1° L'acétophénone (Zincke (et Wugk) [359]);

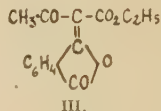
2° la résacétophénone (f. I; Kehrman (et Jones) [369]);



I.



II.

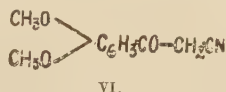
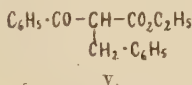
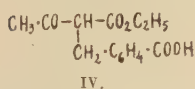


III.

(6) R. Meyer et Wille [363].

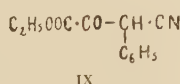
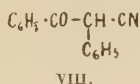
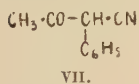
(7) Cf. Schmid [288]; Wittenberg [289]; Pechmann et Duisberg [292]; Pechmann et Cohen [296], [297]; Hantzsch et Zürcher [307] (voir également A. Müller [423]); Held [317]; Biginelli [320]; Pechmann [322], [328]; Pechmann et Schaal [329]; Pechmann et Schwarz [330], [331]; Pechmann et Hanke [333]; Pechmann et Graeger [334]; Pechmann et Krafft [335], [336]; Fries et Klostermann [349]; Fries et Lindemann [394a]; Bülow et Sprösser [361]; Peters et Simonis [362]; Holländer [364]; Harnisch [377]; Petschek et Simonis [389]; Simonis et Lehmann [390]; Simonis et Remmert [392]; Mlle Medlewski [404]; Simonis et Herovici [407]; Simonis et Schuhmann [409]; Müller [423]; K. G. Naik, R. D. Desai et H. R. Desai [469]. On peut également se reporter à deux ouvrages de Simonis [403], [410] : « Die Cumarine » et « Die Chromone ».

3° les éthers-sels des acides β -cétoniques, tels que l'éther éthylique de l'acide benzoylacétique $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (8); l'éther éthylique de l'acide benzoylacétylacétique (f. II; Pechmann et Hanke [333]); les éthers éthyliques des acides acétyl-phtalyl-acétique et acétyl-[o-carboxy-benzyl]-acétique (f. III et IV; Bülow [345]) et enfin, divers autres



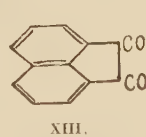
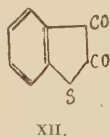
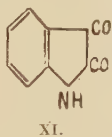
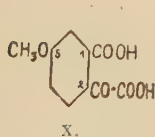
éthers-sels d'une composition analogue, par exemple l'éther éthylique de l'acide benzoyl-benzyl-acétique (=benzoyl-phényl-propionique, f. V) (9);

4° divers nitriles des acides β -cétoniques, comme les nitriles des acides : anisoylacétique $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, véatroylacétique (VI), acétylphénylacétique (VII), benzoylphénylacétique (VIII), benzoylacéti-



que $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$; le phénylcyanopyruvate d'éthyle (nitrile de l'acide oxalphénylacétique dont le carboxyle est substitué par le carbéthoxyle; f. IX), et d'autres (10);

5° quelques acides α -cétoniques, comme les acides : phénylglyoxylique $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ (Homolka [300]), [carboxy-1-méthoxy-3-phényl-2]-glyoxylique (=acide méthoxy-3-phthalonique, f. X; Fritsch [323]), phénylpyruvique (=benzylglyoxylique) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ (Lamoni [368]);



6° quelques nitriles des acides α -cétoniques, comme les nitriles des acides : phénylglyoxylique (=cyanure de benzoyle) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$, p-méthoxy-phénylglyoxylique et p-chloro-phénylglyoxylique (11);

7° l'isatine (XI), les isatines mono- et dibromées ainsi que mono- et dichlorées (12);

8° la thionaphthénequinone (f. XII; Danaila et Candea [400]);

9° l'acénaphthénequinone (f. XIII; Zsuffa [374]; Matei [468]).

Il est évident qu'on pourrait compter les corps mentionnés aux alinéas 5°, 6°, 7°, 8° et 9° de cette division, parmi les cétones aromatiques aussi bien qu'au nombre des cétones aliphat-aromatiques.

(8) Cf. Pechmann et Duisberg [292]; Kostanecki et Weber [318]; Simonis et Remmert [392]; Em. Fischer et Nouri [406]; Schönberg [422].

(9) Cf. Jacobson et Ghosh [396], [397], [399]; cf. également Baker et Eastwood [473].

(10) Cf. Bargellini et Forli-Forti [382]; Sonn [411], [412]; Ghosh [402]; Borsche et Niemann [467].

(11) Vorländer, Merwe et Bodecker [379]; Borsche, Walter et Niemann [466]; Lifschitz et Girbes [449].

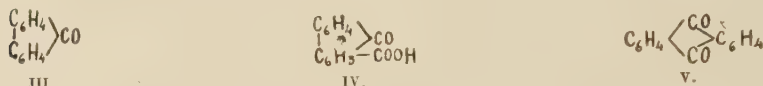
(12) Cf. Baeyer [283]; Baeyer et Lazarus [301]; Liebermann et Danaila [355]; Candea [420]; voir également Steopoe [444].

G. — CÉTONES AROMATIQUES. — 1° *La benzorésorcine* (résobenzophénone, f. I; Komarowski et Kostanecki [319];



2° *les acides o-acyl-benzoïques*, comme les acides : o-benzoyl-benzoïque (II), o-[méthoxy-1-benzoyl-4]-benzoïque (= o-[anisoyl-4]-benzoïque), o-[oxy-1-benzoyl-4]-, o-[méthoxy-1-benzoyl-4]-tétrachloro-, o-[oxy-1-naphthoyl-2]-, o-[dioxy-1,6-naphthoyl-2]-, o-[oxy-1-dichloro-2,6-benzoyl-4]-, o-[oxy-1-dibromo-2,6-benzoyl-4]-, o-[dialcoylamino-1-oxy-3-benzoyl-4]-, o-[diméthoxy-1,3-benzoyl-4]-, o-[dioxybenzoyl]-, o-[monobromodioxybenzoyl]-, o-[dibromodioxybenzoyl]-benzoïques et d'autres (13);

3° *la fluorénone* (diphénylènécétone, f. III) et son dérivé, *l'acide diphénylènécétonecarbonique* (f. IV; Graebe et Aubin [308]);



4° *l'antraquinone* (f. V); bien que Deichler [324], utilisant cette dicétone ou certains de ses dérivés, tels que *l'oxynitroantraquinone*, *la dinitroantraquinone* et *la nitroalzarine*, n'ait pas identifié les produits qu'il avait obtenus par condensation avec la résorcine, d'autres auteurs (14), en soumettant l'antraquinone à l'action du même diphénol ou du phénol ordinaire, ont isolé des combinaisons dont ils ont caractérisé la nature;

5° *les diaminobenzophénones N-alcoylées*, par exemple la tétraméthyl-diaminobenzophénone, ou cétone de Michler, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (15);

6° *les monoaminobenzophénones* tels que la monoaminobenzophénone (non alcoylée), la diméthyl- et la diéthyl-monoaminobenzophénone, l'acide diéthyl-monoaminobenzophénonesulfonique (Gesellsch. f. Chem. Industrie [312]);

7° *le benzile* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (1,2-dicétone) et ses dérivés : *la benzoin* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ et *la désoxybenzoin* $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$; ces trois cétones ont été utilisées, en particulier, pour leurs condensations avec les dialcoyl-m-aminophénols (16) et subissent une décomposition, de sorte que c'est très vraisemblablement le benzaldéhyde formé en premier lieu qui entre en réaction avec le dialcoyl-m-aminophénol; les produits réactionnels sont identiques, en effet, à ceux obtenus directement à partir de cet aldéhyde (voir p. 33); Bayer et Cie [42] = [311] utilisent également le *mono-* et le *di-nitrobenzile* pour les condensations avec les dialcoyl-m-aminophénols; on ne peut cependant pas affirmer avec certitude que, dans ce cas, les réactions s'effectuent de la même manière.

(13) Cf. Pechmann [284], [286]; Nourisson [303]; Bayer et Cie [309]; Cassella [332]; Baeyer [352]; Orndorff et Murray [405]; O. Fischer et König [408]; Schulenburg [418]; Thiel et Müller [419]; Lund [456]; Thiel et Jungfer [470]; Ghatak et Dutt [471].

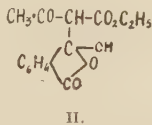
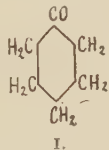
(14) Charvine et Kouznietzoff [339]; Charvine, Naoumoff et Sandourine [343].

(15) Cf. Ever et Pick [295]; brevet allemand [314]; Neelting et Saas [387]; Votocek et Köhler [388]; Wenzing [391]; R. Meyer et Pfotenbauer [353].

(16) Cf. Bayer et Cie [41] = [310]; Biehringer [179] = [383].

Pour ce qui est des condensations de ces cétones (benzile, benzoïne) avec d'autres phénols, *elles n'entreront pas dans nos considérations* (17). Le benzile par exemple, en se combinant avec la résorcine ou le phénol, se transforme tout d'abord en produit n'ayant plus le caractère cétonique ou aldéhydique, à savoir en acide benzilique $C_6H_5C(OH)(COOH)C_6H_5$.

D. — CÉTONES CYCLANIQUES SATURÉES. La cyclohexanone (I), l'*o*-, la *m*- et la *p*-méthylcyclohexanone, la cyclopentanone (Schmidlin et Lang [373]; I. G. Farbenindustrie A. G. [433]; J. Braun [465]).



Toutes les cétones mentionnées aux divisions B, C et D (sauf C 7°) suivent, en principe, les mêmes règles de condensation avec les phénols que les cétones aliphatiques (division A).

Les deux éthers-sels d'acides β -cétoniques, à savoir les éthers éthyliques de l'acide diacétyl-acétique (division A, 7°) et de l'acide benzoyl-acétyl-acétique (B, 3°), qui contiennent chacun deux carbonyles, réagissent avec un seul d'entre eux, c'est-à-dire, comme tous les autres éthers-sels d'acides β -cétoniques, le deuxième acyle (CH_3CO-) jouant le rôle d'un groupe supplémentaire (qui, notons-le de suite, s'élimine au cours de la réaction). Un autre éther-sel d'acide β -cétonique, à savoir, de l'acide acétyl-phtalyl-acétique (division B, 3°), s'additionne, avant d'entrer en réaction avec le phénol, à une molécule d'eau, pour transformer la liaison double en simple, en d'autres termes, pour donner le corps (II), analogue aux autres éthers-sels d'acides β -cétoniques.

L'anhydride succinique (division A, 4°), l'isatine et les isatines halogénées (division B, 7°), la thionaphtène-quinone (B, 8°), l'acénaphthène-quinone (B, 9°) et l'antraquinone (C, 4°) réagissent avec un seul groupe CO (les isatines et la thionaphtènequinone avec celui rattaché au noyau benzénique) et forment ainsi avec les phénols des combinaisons de constitution très rapprochée de celles des phthaléines ou des fluorescéines.

Il importe d'ajouter ici quelques mots à propos de ces deux dernières familles de combinaisons.

Comme on le sait, une de leurs principales synthèses consiste à combiner les phénols à l'anhydride phtalique. Celui-ci, contenant deux carbonyles, peut être considéré comme une espèce de corps cétonique (bien qu'il ne soit pas tout à fait exact de l'envisager ainsi). A part quelques cas particuliers dans lesquels, au lieu des phthaléines ou des fluorescéines, se forment d'autres corps (par exemple l'alizarine ou la quinzarine, prenant naissance dans certaines conditions expérimentales à partir de la pyrocatechine ou de l'hydroquinone), l'anhydride phtalique,

(17) Voir Japp et Meldrum [327a]; Liebig [327b], [339a], [348a], [351a], [356b]; Liebig et Hurt [339b]; Liebig et Keim [356a]; Liebig, Keim et Herb [357a]; on peut également se reporter à l'ouvrage de Liebig [360a]: « Studien in der Tritanreihe ».

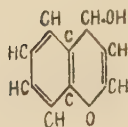
en se combinant avec les phénols, suit donc les mêmes règles que les autres corps cétoniques. En ce qui concerne leurs propriétés, les phthaléines et les fluorescéines diffèrent toutefois considérablement des produits résultant de l'union des phénols avec les autres corps cétoniques, abstraction faite évidemment des acides o-acyl-benzoïques (division C, 2°) qui fournissent, eux aussi, des phthaléines et des fluorescéines. En outre, ces deux catégories de combinaisons constituent un vaste chapitre spécial dans la littérature chimique. Par suite, leur obtention à partir de l'anhydride phthalique (lequel ne peut, répétons-le encore, être envisagé comme cétone au sens propre du mot), ainsi que les détails les concernant, n'entreront pas dans nos considérations. Cependant, nous serons amené à mentionner leurs synthèses à partir des acides o-acyl-benzoïques cités plus haut.

D'ailleurs, on doit classer l'anhydride phthalique, au même titre que tous les anhydrides d'acides, à côté des acides plutôt que des cétones. Ceci concernerait aussi, à vrai dire, l'anhydride succinique; si nous l'avons classé parmi les corps cétoniques, c'est à cause de son mode de réaction.

Les corps tels que $\text{CH}_3\text{CO.Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.Br}$, $\text{CH}_3\text{CO.NH}_2$, etc. doivent évidemment être aussi considérés non comme dérivés cétoniques, mais comme dérivés d'acides. Par contre, les cyanures d'acyles (division B, 6°), par exemple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CN}$, ayant une constitution analogue, mais dans lesquels CN remplace le carboxyle, peuvent être envisagés comme produits cétoniques et c'est pourquoi ils entreront dans le présent exposé.

Remarquons, à titre d'indication, que les cétones aromatiques les plus simples, telle que la benzophénone, n'ont pas été condensées avec les phénols; toutefois Mackenzie [520], Zincke et Wugk [530] et Baekeland et Bender [546] (18) ont combiné le phénol, et Clough [527] l' α - et le β -naphтол, avec le chlorure de benzophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Outre les quelques cas déjà indiqués dans les pages précédentes, nous ne traiterons pas dans le présent travail :



1° Des condensations entre 1,3-aldéhydocétones, ou 1,3-dicétones, et phénols; nous indiquerons simplement que ces cétones entrent sous leur forme semi-énolique en combinaison avec les phénols; que la plupart des travaux dont ces condensations ont été l'objet sont dus à Bülow et ses collaborateurs et ont paru aux *Berichte* dès 1901 (19); nous noterons enfin que les produits réaction-

nels ont été considérés par Bülow comme dérivés du benzo- γ -pyranol (f. ci-contre; plus précisément comme des sels d'oxoniums de ces dérivés ou leurs bases), mais qu'il s'agit selon Decker et Fellenberg (20),

(18) On trouve encore mentionné, dans le mémoire de ces deux derniers auteurs, d'autres articles relatifs au sujet.

(19) Voir par exemple Bülow et Sautermeister [342a], Bülow et Desc-niss [351] ainsi que le mémoire de Kehrman et Rieder [427], où on trou-vera l'énumération de ces travaux.

(20) Decker et Fellenberg [356], [357], [360]; voir également Decker et Felser [363a]; Decker et Becker [393]; Collie et White [395]; Ghosh [397];

de sels (d'oxoniums), ou d'anhydrides des bases correspondantes, des produits de substitution du benzopyrylium (voire du benzopyrylium du type anthocyanidine); cf. alinéa suivant et p. 153;

2° des réactions entre *o*-oxyaldéhydes et divers cétones ou aldéhydes contenant le groupe $\text{-COCH}_2\text{-}$, tels que $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO.CH}_3$; $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$; cétones aliphat-aromatiques; CH_3CHO , etc.); notons brièvement que ces réactions ont été effectuées (en présence d'agents de condensation acides) pour la première fois par Decker et Fellenberg (21). Depuis, la méthode de ces auteurs a été étendue à un grand nombre de cas. Elle sert actuellement de base, entre autres, à l'une des quatre importantes synthèses des dérivés du benzopyrylium du type anthocyanidine et anthocyanine. Ces dérivés ne sont autres que les représentants principaux des colorants des végétaux (fleurs, fruits, etc.), de teintes rouge allant au bleu. Pour les obtenir, il suffit de combiner un *o*-oxyaldéhyde (plusieurs fois hydroxylé) tel que l'aldéhyde phloroglucique, avec l'*oxy*- ω -acétophénone, voire la *glucosidoxy*- ω -acétophénone, contenant également des oxhydryles dans le noyau (22).

Les principaux travaux relatifs au sujet sont dus à Decker et Fellenberg, Perkin, R. Robinson, Heilbron, Borsche, Karrer, Diltthey et leurs collaborateurs (23); cf. également Weiss et Werksammer [553] qui ont condensé un *o*-oxyaldéhyde avec un éther-sel d'acide β -cétonique ($\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) ainsi que Löwenbein et Katz [430] et S. C. De [443] qui utilisèrent des éthers-sels d'acides β -cétoniques α -alcoylés, tels que $\text{CH}_3\text{CO-CHR.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; enfin Borsche [383a], [401a] qui employa des cyclanones telles que la méthyl-cyclohexanone;

3° des condensations entre *aldoses*, ou *cétoses*, et phénols (voir quelques données bibliographiques ayant trait à un certain nombre de travaux anciens sur cette question : Kroll [230], [429];

4° de la formation des *quinhydrone*s dont se sont occupés de nombreux auteurs (24); voir également, p. 82, alinéa 21°;

Kehrmann et Rieder [427]; Chapman, Perkin et R. Robinson [448]; R. Robinson et Schwarzenbach [476]; Borsche [383a], [401a] et d'autres.

(21) Voir par exemple Decker et Fellenberg [356], [451], [357], [360].

(22) La deuxième synthèse s'effectue suivant le principe mentionné à l'alinéa précédent, et la troisième — notons-le à titre d'indication — consiste en l'utilisation de phénols sous forme de leurs combinaisons halogénomagnésiennes tels que $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{Mg.Br}$, que l'on combine avec les dérivés hydroxylés de la coumarine; cf. par exemple Willstätter et Schmidt [545]; voir en outre Watson et Sen [534b] qui, par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la quercétine (dérivé hydroxylé du flavonol), ont obtenu une espèce d'anthocyanidine. Enfin, pour être complet, notons encore la quatrième méthode : réduction ménagée de dérivés hydroxylés du flavonol; cf. par exemple Willstätter et Mallisson [534a].

(23) On trouvera beaucoup d'indications bibliographiques dans le mémoire de Willstätter et Schmidt [545] : voir en outre, par exemple, Diltthey, Berres, Hölterhoff et Wübken [428]; Dickinson et Heilbron [434], [435]; Robertson et R. Robinson [428a], [434a], [436], [439], [451], [452]; Pratt, Robertson et R. Robinson [437]; Irvine et R. Robinson [438]; Hirst [440]; Karrer, Widmer, Helfenstein, Hürlimann, Nievergelt et Monsarra-Thoms [441]; S. C. De [443]; Chapman, A. G. Perkin et R. Robinson [448]; Robertson, Robinson et Struthers [450]; Robertson, R. Robinson et Sugiura [453]; Murakami et R. Robinson [454]; Bradley et R. Robinson [455]; Dickinson, Heilbron et O'Brien [458]; Robertson et Stephenson [474a]; Bradley, R. Robinson et Schwarzenbach [475].

(24) Cf. par exemple Richter [376]; Wichelhaus [282], [375]; Pummerer et Huppmann [446]; Madinaveitia et Buruaga [472].

5° des condensations proprement dites des *quinones* du genre de la benzoquinone ou de l' α -naphtoquinone avec les *phénols* ⁽²⁵⁾;

6° des condensations des *phénols* avec les *thioaldéhydes* ⁽²⁶⁾; il n'existe pas, à notre connaissance, de pareilles condensations avec les *thiocétones*.

Il convient d'observer que *parfois*, lorsque l'aldéhyde, la cétone ou le phénol renferment, en plus des groupements fonctionnels, encore d'autres radicaux (NO_2 , NH_{21} , OH , COOH , etc.), ces derniers peuvent prendre part à la réaction. Il est évident que, dans ces circonstances, les condensations risquent de voir leurs traits caractéristiques de « réactions entre phénols et aldéhydes ou cétones » plus ou moins affaiblis. Elles peuvent même ne pas les présenter du tout. Dans certains cas aussi, c'est l'aptitude bien connue des cétones à se combiner avec une grande facilité à elles-mêmes ou avec des aldéhydes (pouvant, comme l'aldéhyde salicylique, avoir en outre le caractère de phénols) qui modifie complètement le sens de la réaction. *Les réactions que nous considérons, dans le présent travail, comme caractéristiques sont précisément celles dans lesquelles le groupement fonctionnel aldéhydique ou cétonique entre en jeu, les groupes supplémentaires, susceptibles d'être présents dans l'aldéhyde, la cétone ou le phénol, ne réagissant pas ou le faisant de telle sorte, que la marche normale de la réaction n'en soit pas dissimulée.*

Pour ce qui est des réactions où les traits caractéristiques ainsi définis ne ressortent plus ou presque plus, elles ont fait l'objet d'un nombre important de travaux. Nous n'indiquons ci-dessous, et sans les analyser, que quelques-uns d'entre eux pris au hasard. Mentionnons ainsi les travaux :

1° de Mazzara et Leonardi [50], [51], concernant l'action des o-aminophénols ou o-diaminophénols sur le benzaldéhyde, et de Levi [278], concernant l'action de ces mêmes phénols ainsi que des p-aminophénols sur divers aldéhydes;

2° de Eliasberg et Friedländer [57] ainsi que de Niementowski [138], concernant l'action de l'aldéhyde o-aminobenzoïque sur la phloroglucine;

3° de Herzog et Kruh [102] ainsi que de Hildesheimer [107], concernant l'action de l'aldéhyde isobutyrique sur les aldéhydes o-oxybenzoïque et p-éthoxybenzoïque;

4° de Orient [340] ainsi que de Fabinyi et Széki [354], concernant l'action des aldéhydes salicylique et m-nitrosalicylique sur l'acétone (en présence d'un agent de condensation basique);

5° de Guyot et Haller [129] ainsi que de Zincke et Siebert [142] et aussi de Kliegl [153], concernant l'action de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque sur divers phénols;

6° de R Meyer et Pfotenbauer [353], concernant l'action de la cétone de Michler sur la résorcine (voir p. 74, alinéa 11°);

7° de Reddelien [371], concernant l'action de la fluorénone sur le p-aminophénol;

(25) Voir par exemple Pummerer et Mme Fiedler [443]; Pummerer et Huppman [446] où l'on trouve de la bibliographie relative au sujet; Madina-veitia et Buruaga [472].

(26) Voir par exemple Wichelhaus [189].

8° de Emilewicz et Kostanecki [96], concernant l'action du benzaldéhyde sur le pénéol;

9° de Tambor [176]=[380] ainsi que de Göschke et Tambor [177]=[381], concernant l'action des oxyaldéhydes aromatiques sur des cétones aromatiques, et des oxycétones aromatiques sur des aldéhydes aromatiques;

10° de Friedländer et Lenk [186], concernant l'action des phénols sur l'o-, le m- et le p-diazobenzaldéhyde;

11° de Bucherer et Grolée [141], [350], concernant l'action du chlorhydrate du p-aminophénol ou de la p-anisidine sur la benzaldéhyde et sur l'acétone en présence de KCN (voir p. 89). —

En ce qui concerne les travaux sur les « réactions entre phénols et aldéhydes ou cétones », où les traits caractéristiques ne se sont perdus que partiellement, nous en analyserons un nombre assez important dans la suite (27). —

Nous serons amené plus loin (chapitre III, p. 85) à distinguer, parmi les aldéhydes, les cétones et les phénols que nous avons énumérés dans ce chapitre, un certain nombre d'entre eux pouvant être utilisés à un genre particulier de condensations.

§ 4. — Agents de condensation.

Sauf dans un nombre restreint de cas (28) que nous traiterons successivement au cours de ce travail, les aldéhydes et les cétones ne contractent aucune réaction avec les phénols, en l'absence d'agents de condensation.

Ceux-ci peuvent être divisés en deux groupes :

A. — LES AGENTS ACIDES : H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , les bisulfates alcalins (29), $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $POCl_3$, P_2O_5 et d'autres. Ces agents sont employés depuis 1872, c'est-à-dire depuis le début des recherches (Bayer [1]) concernant l'action des phénols sur les aldéhydes.

B. — LES AGENTS ALCALINS OU NEUTRES, tels que $NaOH$ et KOH dilués, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, PbO , ZnO , etc ; les sels métalliques de divers acides faibles, et surtout d'acides organiques, p. ex. $CH_3.COONa$.

(27) Dans les tables bibliographiques ils portent les numéros :

284, 286, 303, 309, 332, 405, 408, 418, 419, 456, 470, 471.

80, 94, 248, 254, 267, 273.

300, 79, 83, 88, 323, 84, 91, 101, 123, 126, 127, 133, 136, 348, 368, 369, 231, 247, 246, 266, 385, 235, 21, 22, 140, 195, 196.

292, 296, 297, 307, 315, 317, 318, 320, 322, 328, 329, 330, 331, 333, 334, 335, 336, 345, 349, 361, 362, 364, 377, 389, 390, 392, 394a, 396, 398, 399, 404, 406, 407, 409, 422, 423, 442, 469.

382, 411, 412, 467, 466, 402.

(28) Cf. entre autres : Wallach [8]; Pechmann [285]; Michael et Ryder [28] (voir également Michael et Comey [18]); Leonhardt et Cie [40]; Bayer et Cie [41]=[310], [42]=[311]; Bertoni [47]; Varda et Zenoni [48]; Möhlau et Koch [81]; Biehringer [82], [83], [179], [388]; R. Meyer et Pfotenbauer [353]; Boehringer et Fils [326], [327]; Boehm [121]; Bischoff et Fröhlich (et Goldblatt) [150]; Orndorff et Murray [405]; O. Fischer et König [408]; Rodionoff et Mme Fedoroff [233]; Böseken [246]; Ghatak et Dutt [471]; voir également au sujet de la formation des résines artificielles, p. 97.

(29) Cf. entre autres : Actiengesellsch. f. Anilinfabr. [16]; Causse [79]; Hewitt et Pope [84].

KCN ou la poudre de zinc conviennent également, suivant une brève indication de Manasse [74] (sur l'utilisation de KCN voir en outre Bucherer et Grolée [141], [350]); dans quelques cas particuliers (Pechmann en Hanke [333]; Pechmann et Graeger [334]; Weiss et Werksammer [333]), on emploie enfin le $C_2H_5\text{-ONa}$ ou le $CH_3\text{-ONa}$ (Fabre [216]). Les agents B ne sont entrés dans la pratique courante que depuis 1894, bien que Michael [17] ait, déjà en 1883, constaté qu'ils pouvaient, pour les condensations des aldéhydes avec les phénols, remplacer les agents A.

La marche de la condensation ainsi que les produits qui se forment seront presque toujours différents, selon le groupe auquel appartient l'agent de condensation dont on se sert.

CHAPITRE II. — CONDENSATIONS EN PRÉSENCE DES AGENTS ACIDES

§ 1. — Généralités.

On utilise les agents A en quantités diverses : certains emploient quelques gouttes d'un acide dilué ou concentré, ou une quantité minime d'un autre agent; d'autres, une quantité à peu près égale à celle de phénol, d'autres enfin, des quantités plus grandes, parfois jusqu'à 50 % environ du poids des corps réagissants. Dans beaucoup de cas, on peut admettre que l'agent de condensation joue le rôle d'un déshydratant, mais le plus souvent il n'est pas possible d'établir quelle est la nature intime de son action et on constate simplement que son rôle est celui d'un catalyseur. Parfois, il entre aussi en réaction. Dans d'autres cas enfin, il provoque une oxydation du produit réactionnel. —

Les produits réactionnels sont soit résineux ou amorphes, soit cristallins. Il arrive également qu'apparaissent, presque simultanément, deux produits réactionnels, l'un amorphe, l'autre cristallin. Plus rarement, on n'obtient qu'une coloration⁽³⁰⁾.

La température appliquée pendant la réaction n'est généralement pas trop élevée, sauf dans des cas particuliers⁽³¹⁾ où elle atteint 200° et parfois même davantage. Les condensations s'effectuent, par contre, souvent à 0° ou à une température encore plus basse.

Il est intéressant de noter qu'il existe une analogie très marquée entre de nombreuses condensations des aldéhydes et des cétones avec les phénols et certaines réactions des aldéhydes et des cétones avec les hydrocarbures aromatiques ainsi qu'avec les amines aromatiques. On peut se reporter à ce sujet à l'excellent mémoire de J. Braun [274], [465].

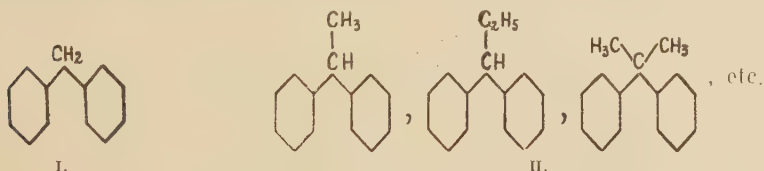
(30) Voir par exemple Nencki [24] : gaïacol et divers aldéhydes; Molisch [27]; vanilline et α -naphtol; cf. en outre Claisen [32]; Mûther et Tollens [130]; Denigès [167], [367]; Ekenstein et Blanksma [170].

(31) Cf. par exemple Claisen [31], [32], p. 39; voir également la formation des résines artificielles chapitre IV, p. 91.

§ 2. — Dérivés substitués du méthane « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ ».

L'utilisation des agents A conduit le plus souvent (mais pas toujours) aux produits résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre une molécule d'aldéhyde, ou de cétone, et deux molécules de phénol. Ces réactions seront représentées dans la suite, ainsi qu'il a été convenu dans l'introduction, par le symbole « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ ». Les produits obtenus sont notamment :

1° Les dérivés du diphenylméthane (I) ou de ses homologues (II) quand on utilise les aldéhydes et les cétones de la série grasse;

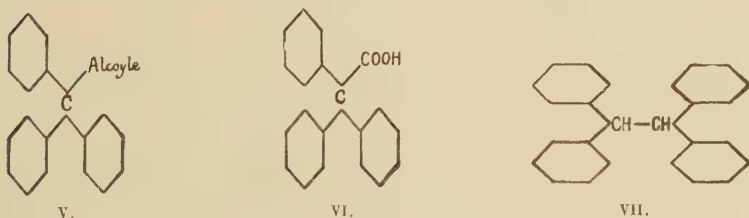


2° les dérivés du triphenylméthane (III) quand on utilise les aldéhydes aromatiques;



3° les dérivés du tétraphenylméthane (IV) quand on utilise les cétones aromatiques;

4° le dérivé du triphénylalcylméthane (V) quand on emploie l'acé-

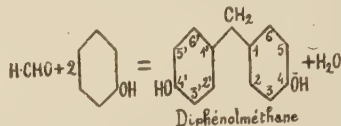


tophénone=cétone aliphato-aromatique, ou bien le dérivé du triphényl-carboxylméthane (VI) lorsque, au lieu de l'alcoyle, la cétone aliphato-aromatique contient un carboxyle;

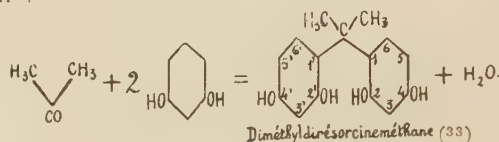
5° les dérivés du diphenylcyclohexane ou du diphenylcyclopentane, avec les cétones hydroaromatiques;

6° des produits analogues aux combinaisons ci-dessus, par exemple des dérivés du dinaphtylméthane, du dinaphtylphénylméthane, du tétraphényléthane (VII), etc. —

Comme exemples ⁽³²⁾, nous mentionnerons deux cas, celui décrit par Caro [56] et Herzberg et Noetting [55] de la formation du diphénolméthane en partant du phénol et du formaldéhyde en présence de HCl:



et celui décrit par nous (voir Kroll [437] ou partie expérimentale du présent travail, p. 105) de la formation du diméthyl-dirésorcine-méthane résultant de l'union de la résorcine avec l'acétone sous l'influence de HCl + CH₃COOH :



Ceux des produits « 1+2 — 1 H₂O » qui contiennent des groupes phénoliques libres sont évidemment solubles dans les alcalis.

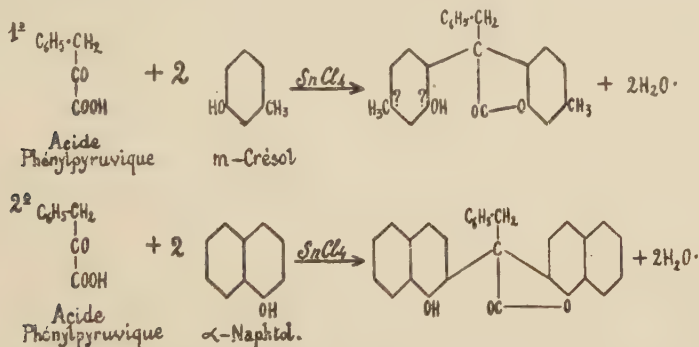
(32) Voici les principaux travaux concernant l'obtention des produits « 1+2 — 1 H₂O », en présence d'agents A, à partir d'un aldéhyde, ou d'une cétone, et d'un phénol ou d'un éther de phénol : Jaeger [5]; ter Meer [6]; Fabinyi [9]; Steiner [10]; Baeyer [283]; Baeyer et Lazarus [301]; Liebermann et Danaïla [355] (cf. également Căndeia [420] et Steopoe [444]); Danaïla et Căndeia [400]; Etti [15]; Böttlinger [291], [293]; Claus et Trainer [30]; Claisen [31], [32]; Graebe et Aubin [308]; Geigy et Cie [37]; Leinhardt et Cie [40]; Rous-sanoff [43], [44]; Dianine [313]; Bertoni [47]; Varda et Zenoni [48]; Varda [49], [54]; Bertoni et Zenoni [52]; Siboni [53]; Hosacens [59]; Abel [61]; Herzberg et Noetting [55]; Caro [56], [63]; Wolff [62]; Elbs [64]; Zenoni [65]; Meister, Lucius et Brüning [67], [68], [69]; Büttenberg [70]; Wichell [71]; Schöpf [72]; Möhlau et Koch [81]; Biehringer [82], [85], [179]; Liebermann [123a]; Hewitt et Pope [84]; Counciler [87]; Kahl [89]; Michael [90]; Möhlau et Kahl [91]; Gnehm et Schüle [95]; Möhlau et Strohbach [99]; Strohbach [111]; Hewitt et Turner [105]; Delépine [106]; Boehm [108], [121]; Simon [122]; Rogoff [110], [114]; Feuerstein et Lipp [118]; Lipp [137]; Baeyer et Villiger [112]; Zimmer et Cie [120]; Charvine et Kouznietzoff [339] (cf. également Deichler [324]); Charvine, Naoumoff et Sandourine [343]; Borsche et Berkhout [124]; Unverzagt [341]; Wenzel et Schreier [127]; Lounyak [128]; Liebermann et Lindenbaum [132]; Zincke et Grütters [344]; Weber [348]; Choryguine [145]; Fries et Kann [146]; Zincke et Hohorst [147]; Sachs et Appenzeller [154]; Zincke et Goldemann [358]; Zincke (et Henke) [158]; Zincke (et Wollenberg) [159]; Zincke (et Wugk) [359]; R. Meyer et Witte [363]; Danckwort [166]; Manchot [169]; Schmidlin et Lang [373]; Lamoni [368]; Széki [175], [273]; Vorländer, Merwe et Bodecker [379]; Lifschitz et Girbes [449], [261]; Ullmann et Uermenyi [187]; Pfeiffer et Grimmer [200]; Hantzsch [203]; Coster van Voorhout [206]; Hinsberg [217]; Pauly et Schanz [218]; R. Meyer et Funke [223]; Baekeland et Bender [224], [424]; Harris et Frankforter [244]; Dischendoerfer [257], [264]; Dischendoerfer et Nesitka [265]; Brass et Sommer [260]; Braun [274], [465]; Matei [468]; Ipatieff et Dolgoff [275]; Chem. Fabrik a. A. vorm. Schering [227], [425]; Schering-Kahlbaum A. G. [432]; I. G. Farbenindustrie A. G. [433]; Kroll [437] (ou partie expérimentale, p. 105).

Cf. également Bayer et Cie [38]; Doebner [13], [86]; Nierenstein et Webster [153] ainsi que p. 73 et 74, alinéas 8° et 9° relatifs aux travaux de Lippmann [385] et de Borsche, Walter et Niemann [466].

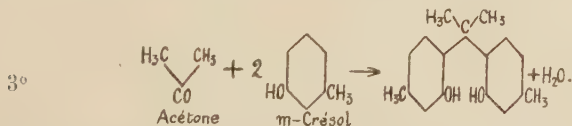
(33) Voir à propos de cette appellation note ⁽⁹³⁾ à la p. 125.

Si l'hydrogène en *para* relativement à l'OH dans le phénol n'est pas substitué, le reste aldéhydique ou cétonique occupera justement cette place dans les deux molécules du phénol (sauf dans les aminophénols; voir p. 33, note ⁽⁴⁴⁾).

On connaît cependant quelques exceptions. Pour les cétones citons-en trois (voir aussi notre considération à la p. 27 à propos d'un résultat obtenu par Schmidlin et Lang [373]) où le reste cétonique occupe la position ortho et non *para*. Deux d'entre elles peuvent être considérées comme des faits particuliers, car cette anomalie est vraisemblablement due à la présence, dans la cétone, d'un groupe carboxyle prenant part à la réaction; ce sont notamment les deux cas cités par Lamoni [368] :

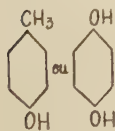


La troisième exception est décrite dans le brevet de Schering-Kahlbaum A. G. [432].



Il est possible que les positions des groupes OH et CH₃, dans les noyaux, aient été involontairement intervertis par suite d'une erreur d'impression. Le reste cétonique serait ainsi entré normalement en *para*. Cependant, des considérations que nous exposerons plus loin (p. 80, alinéa 19^o), à propos de cette combinaison, sembleraient être en faveur de la formule indiquée dans le brevet.

D'un résultat obtenu par Elbs [64] (résultat d'ailleurs insuffisamment confirmé), il ressort qu'il existe également une exception pour un aldéhyde : le chloral, dans sa condensation avec l' α -naphтол (voir p. 26).



Si l'hydrogène en *para* avec l'OH dans le phénol est substitué (comme par exemple dans les phénols ci-contre), le reste aldéhydique est contraint d'occuper une autre position (ortho si elle est libre); d'après Diamine [343], un reste cétonique ne pourrait pas, dans ces conditions, s'attacher au noyau phénolique, de tels phénols ne réagissant pas avec les cétones (du moins dans les conditions normales).

Cette opinion n'est pas absolument exacte, comme cela résulte des travaux de :

1° Cassella [332], Baeyer [352] et d'autres, concernant la formation des phthaléines et de fluorescéines à partir d'acides o-acylbenzoïques et de phénols, dont quelques-uns para-substitués, par exemple le p-crésol utilisé par Baeyer [352] (voir p. 51);

2° Pechmann et ses collaborateurs [292], [297], Biginelli [320], Simonis et ses collaborateurs [362], [389], [390], [409], concernant la formation des coumarines et des chromones (voir p. 51 et suiv.) à partir des acides β -cétoniques et de phénols dont plusieurs para-substitués (l'hydroquinone, les p-chloro- et p-bromo-phénols, le p-crésol, le β -naphтол);

3° Schmidlin et Lang [373] (voir p. 73, alinéa 6°);

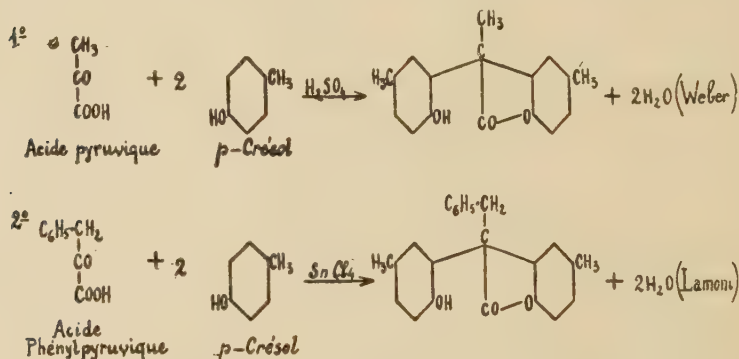
4° Zincke et Gaebel [382a]; Schering-Kahlbaum A.G. et Chem. Fabrik vorm. Schering [431] (voir p. 79, alinéa 19°);

5° Boehringer et Fils [325], [326], [327] (voir p. 66);

6° Dianine [313] lui-même (voir p. 81, alinéa 20°);

mais de tels phénols donnent avec les cétones des produits de condensation différents des combinaisons « $1 + 2 = 1 \text{ H}_2\text{O}$ » (34).

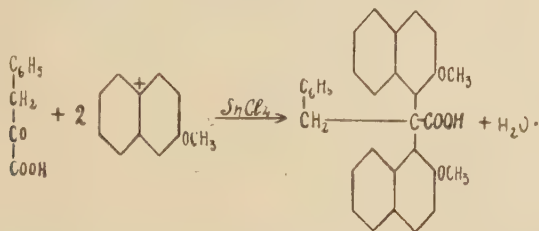
Il est vrai que Weber [348] et Lamoni [368] ont obtenu à partir des cétones et des phénols para-substitués deux produits « $1 + 2 = 1 \text{ H}_2\text{O}$ », c'est-à-dire où le reste cétonique est entré en position ortho, mais il faut, à notre avis, considérer ces deux cas comme particuliers, puisque ici les cétones contenaient, ainsi que dans un cas précédemment cité (p. 21), un groupe carboxyle prenant part à la réaction; en outre, ces condensations ont été effectuées avec des agents *plus énergiques* (H_2SO_4 ; SnCl_4) que celui utilisé par Dianine (HCl). Voici les deux cas :



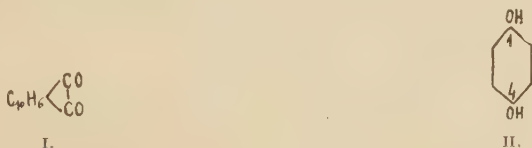
Il existe cependant une exception où le reste cétonique est entré en position ortho dans le phénol (éther de phénol) para-substitué et cette fois-ci sans la participation à la réaction du carboxyle, mais toujours en présence de l'agent de condensation énergique (SnCl_4). C'est le cas

(34) Par suite, une courte remarque de Causse [316], comme quoi l'hydroquinone ne réagirait pas avec l'acétone, n'est pas exacte : Schmidlin et Lang [373] en ont obtenu d'ailleurs un produit de condensation (voir p. 73, alinéa 6°).

décrit par Lamoni [368] de la condensation de l'acide phénylpyruvique avec l'éther méthylique du β -naphthol (dans le β -naphthol la position para, marquée d'une croix, n'est pas libre) :



Une autre exception est le cas décrit récemment par Matei [468] : En condensant l'acénaphthènequinone (I) avec l'hydroquinone (II) en pré-



sence de H_2SO_4 concentré, il a obtenu un anhydride du corps « 1+2 — 1 H_2O », où le reste cétonique s'est fixé au phénol en position ortho. Nous reparlerons d'ailleurs plus loin (§ 4, p. 25) des anhydrides des corps « 1+2 — 1 H_2O ».

§ 3. — Quelques données particulières aux condensations des éthers de phénols avec les aldéhydes ou les cétones.

a) *Ethers de phénols et aldéhydes.* — Dans le cas de condensation « 1+2 — 1 H_2O » des aldéhydes non avec les phénols, mais avec leurs éthers-oxydes — pour les éthers-sels on ne connaît pas de semblables réactions, à moins qu'ils ne subissent une saponification en phénols correspondants — les conditions expérimentales doivent être un peu modifiées : il faut le plus souvent opérer à une température plus élevée ou utiliser un agent de condensation plus énergique, ou bien encore l'employer en plus grande quantité.

Comme nous le verrons d'autre part, dans les réactions des aldéhydes (et des cétones) avec les phénols eux-mêmes, on peut assez souvent isoler des produits intermédiaires. Au contraire, lorsqu'on utilise des éthers-oxydes de phénols, les cas où l'on peut mettre en évidence la formation de tels produits sont assez rares. Citons par exemple les résultats obtenus par :

1° W. H. Perkin et Trikojus [232] ainsi que Stevens [247] dont nous reparlerons à la p. 41;

2° Hinsberg [247] dont nous reparlerons à la p. 42;

3° Chattaway et Calvet [268] dont nous reparlerons aux p. 42 et 57;

4° Brubaker et Adams [254], Lund [267] et Széki [273] dont nous reparlerons aux p. 54, note (6°) et 76, alinéa 15°;

5° l'Actiengesellschaft f. Anilinfabrikation [46]. Les termes du brevet ne permettent cependant pas de déduire quels étaient précisément les

éthers-oxydes des phénols (plurivalents) utilisés et le caractère des produits réactionnels; il se pourrait alors que ceux-ci aient aussi bien la forme « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » qu'une autre (cf. p. 73, alinéa 7°);

6° Fritsch [88] dont nous reparlerons à la p. 53;

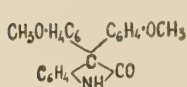
7° Klinkerfues [83] dont nous reparlerons à la p. 78;

8° Fabre [216] dont nous reparlerons à la p. 44. —

Dans les autres cas, on est conduit directement aux corps « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » (2 représentant ici un éther-oxyde de phénol). Il est possible que cela provienne justement de la plus grande énergie réactionnelle du milieu. Relativement aux condensations « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » des aldéhydes avec les éthers-oxydes de phénols (excepté les éthers des naphols qui, d'après Claisen [31], [32], ne réagissent pas), les travaux sont assez nombreux ⁽³⁵⁾.

b) *Ethers de phénols et cétones.* — Au sujet des condensations des cétones avec les éthers-oxydes ou les éthers-sels de phénols, on ne trouve que relativement peu de données dans la littérature chimique. Lorsqu'on utilise les éthers-sels (voir par exemple Pechmann et Krafft [336]), ils subissent une saponification en phénol, tout comme dans leur condensation avec les aldéhydes (p. 23).

Pour les éthers-oxydes, on a obtenu, entre autres, les résultats suivants :



1° Baeyer et Lazarus [301] (cf. également Baeyer [283]) ont recueilli un produit « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ », à savoir le composé ci-contre, résultant de l'union de l'isatine (forme pseudo) et de l'anisol. Notons que Steepoe [444], en substituant l'éther éthylique de l' α -naphtol à l'anisol, n'a pu obtenir, dans les mêmes conditions expérimentales, de produit analogue; l'isatine n'est pas entrée en réaction et l'éther du naphtol s'est oxydé sous l'influence de H_2SO_4 en α -diéthoxydinaphtyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$;

2° Lamoni [368] a condensé l'acide phénylpyruvique avec quelques éthers-oxydes de phénols, en obtenant des produits « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ ». Dans certains de ces produits, le groupe carboxyle est également intervenu;

3° Vorländer, Merwe et Bodecker [379] ainsi que Lifschitz et Girbes [449] ont obtenu des corps « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » provenant du cyanure de benzoyle et de l'anisol ou du phénéthol (en présence de AlCl_3); cf. p. 74, alinéa 9°;

4° Böttinger [291], [293] a fait quelques observations concernant les condensations de l'acide pyruvique avec des éthers-oxydes (et aussi avec des éthers-sels) de phénols; mais ces observations n'éclaircissent guère la question;

5° Széki [421] a combiné (en présence de HCl) des quantités équimoléculaires d'alloxane (corps cétonique) avec l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone. Nous en reparlerons à la p. 43;

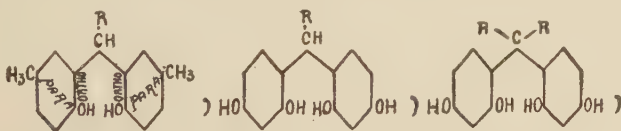
(35) Cf. entre autres ter Meer [6]; Feuerstein et Lipp [118]; Varda [49]; Elbs [64]; Meister, Lucius et Brüning [67], [68], [69]; Wiechell [71]; Baeyer et Villiger [112]; Lipp [137]; Széki [173], [273]; Pfeiffer et Grimmer [200]; Hantzsch [203]; Hinsberg [217]; Harris et Frankforter [244].

6° Széki [421], par condensation de l'acétone avec l'éther triméthyl-lique de l'oxyhydroquinone sous l'influence de H_2SO_4 , a obtenu un corps dont nous ferons mention à la p. 61;

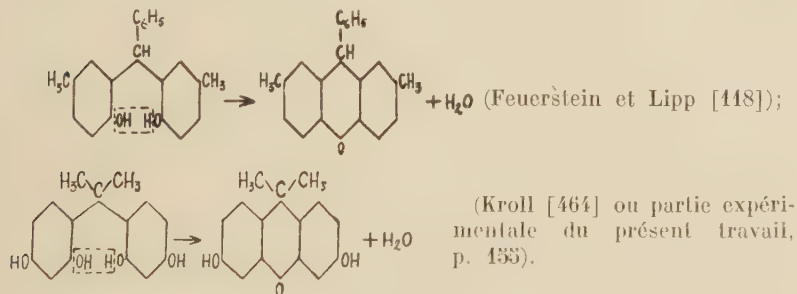
7° Schulenburg [448] et Lund [436] ont combiné des quantités équimoléculaires, le premier d'une cétone, l'acide o-[méthoxy-1-naphtoyl-4]-benzoïque, avec l' α -naphthanisol, le second de deux cétones, les acides o-[oxy-1-benzoyl-4]- et o-[diméthoxy-1.3-benzoyl-4]-benzoïques, avec les éthers diméthyl-lique de la résorcine et triméthyl-lique de la phloroglucine. Nous reparlerons des produits obtenus par eux à la p. 49.

§ 4. — Dérivés du xanthène « 1+2 — 2 H_2O ».

Si le reste aldéhydique ou cétonique se fixe en position ortho par rapport à un groupe OH, dans chaque molécule du phénol (dans le cas d'une cétone il doit y avoir, en principe, un premier groupe OH en position para du phénol), autrement dit, s'il y a production de corps tels que :



la réaction peut aller plus loin : entre les deux oxhydryles ortho, il s'élimine alors une molécule d'eau, ce qui donne naissance à un noyau central; exemples :



On se trouve ainsi en présence d'anhydrides « 1+2 — 2 H_2O » ⁽³⁶⁾ des

(36) Voici les principaux travaux sur l'obtention des anhydrides « 1+2 — 2 H_2O » ou dérivés du xanthène : Claisen [31], [32]; Wesener [36]; Leonhardt et Cie [40]; Möhlau et Köch [81]; Biehringen [82], [83], [179]; Gnehm et Schüle [95]; Wolff [62]; Charvine et Kouznietzoff [339] (cf. également Deichler [324]); Elbs [64]; Zenoni [65]; Michael [90]; Rogoff [100], [136a]; Hewitt et Turner [105]; Delépine [106]; Fosse [116], [120a]; Feuerstein et Lipp [118]; Lipp [137]; Fries et Hübner [139]; Choryguine [145]; R. Meyer et Witte [156]; Kehrman (et Silzer) [168]; Zsuffa [374]; Matei [468]; Ullmann et Uermenyi [187]; Dischendoerfer [257], [264]; Dischendoerfer et Nesitka [265]; Kroll [464] (ou partie expérimentale, p. 133); Ipatieff et Dolgoff [273].

Cf. également Pechmann [286]; Böttlinger [293]; Bayer et Cie [38], [39]; Liebermann [123a]; Buttenberg [70]; Möhlau et Kahl [91], [92]; Boehm [123]; Liebschütz et Wenzel [126]; Wenzel et Schreier [127]; Liebermann et Lindenbaum [133]; Heintschel [136]; R. Meyer et Witte [363]; Pope et Howard [171], [172]; Kehrman et Stiller [188]; Brass et Sommer [260].

produits de condensation « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ », anhydrides qui ne sont autres que des dérivés du xanthène⁽³⁷⁾.

Comme on le voit, cette formation d'anhydrides est analogue à celle qui a lieu dans la production des fluorescéines.

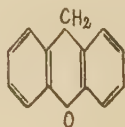
Il arrive que ces dérivés du xanthène apparaissent avec une telle facilité, qu'on ne réussit pas à mettre en évidence la formation précédente des combinaisons « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ »; voir par exemple Claisen [31], [32]. Le contraire aussi peut se produire, c'est-à-dire que la réaction s'arrête effectivement au stade du corps « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ »; mais parfois il y a possibilité d'obtenir ensuite l'anhydride correspondant, par l'emploi d'agents déshydratants plus énergiques (par exemple ZnCl_2 ou SnCl_4 , voir Kroll [464] ou partie expérimentale, p. 155).

Wolff [62] a constaté que le reste de l'aldéhyde acétique (le groupe éthylidène $\text{CH}_3\text{-CH}<$) provoque plus facilement la formation d'anhydrides que ne le fait, dans des conditions identiques de réaction, le reste du formaldéhyde (groupe méthylène $\text{H-CH}<$). Cette opinion de Wolff a été confirmée également par de nouveaux auteurs. En ce qui concerne d'autres groupes, on ne trouve pas, dans la littérature chimique, de données précises sur ce point.

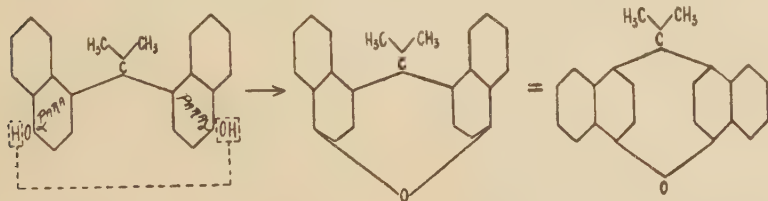
Comme conséquence de ses travaux sur la formation des anhydrides « $1+2-2\text{ H}_2\text{O}$ », Claisen [31], [32] explique pourquoi le β -naphtol peut en donner avec les aldéhydes et en donne réellement parfois, et pourquoi, au contraire, l' α -naphtol ne conduit seulement qu'à des produits « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ ». La cause en serait due au fait que, des deux naphthols, le naphtol- β seulement serait capable de fournir le noyau central pyronique, le reste aldéhydique entrant en position ortho dans les deux noyaux naphthaléniques, et précisément en α (non en β , ce qui conduirait également d'ailleurs à la formation d'un noyau pyronique). Le naphtol- α pourrait, théoriquement, produire un noyau pyronique si le carbone méthanique se fixait en β (=ortho); pratiquement, la réaction s'effectue de telle sorte que le carbone méthanique se greffe en α (=para) et il ne peut plus se former un dérivé du xanthène, mais simplement un corps « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ ».

Remarquons cependant qu'un résultat obtenu par Elbs [64] est en désaccord avec les considérations de Claisen. En condensant le chloral avec l' α -naphtol, il prétend notamment avoir obtenu un dérivé du xanthène « $1+2-2\text{ H}_2\text{O}$ ». Le reste aldéhydique serait donc entré en β =ortho. Toutefois, l'auteur remarque qu'il n'a pas étudié ce corps de plus près, ayant simplement pris un point de fusion et fait un dosage de chlore. Il nous semble que cela ne peut suffire pour être certain qu'il s'agit réellement d'un dérivé du xanthène, d'autant plus qu'en partant du chloral et de l'éther éthylique de l' α -naphtol, l'auteur a obtenu un corps « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » pour lequel il est d'avis que, selon toute vraisemblance, le reste aldéhydique est entré en α (=para).

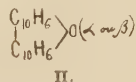
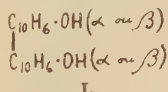
(37) Nom donné au corps ci-après par Kostanecki (Dreher et Kostanecki [510]); voir à ce sujet note (107).



En ce qui concerne les cétones, Dianine [343] affirme que l'acétone, utilisée par lui, ne peut pas réagir avec le β -naphтол puisque, comme nous l'avons indiqué à la p. 21, dans ce phénol, la position para relative-ment à l'oxyhydre n'est pas libre. L'acétone se combine au contraire, prétend Dianine, avec l' α -naphтол, où la position para est libre. Jusqu'ici les considérations de Dianine, quoique n'étant pas très précises (voir p. 21 et suivantes), ne sont pas en opposition avec celles de Claisen pour les aldéhydes, mais Dianine affirme ensuite que l' α -naphтол se combine avec l'acétone pour donner un anhydride « $1+2-2\text{H}_2\text{O}$ ». La formation d'un anhydride à partir de ces deux corps ne s'accorde plus avec les déductions de Claisen. Il convient toutefois d'observer que Dianine ne donne pas suffisamment de preuves de la constitution interne de son produit et qu'on ne peut dès lors savoir avec certitude s'il avait vraiment affaire à un anhydride ou bien à un autre corps de même formule brute. L'anhydride de Dianine devrait se former par fermeture d'un cycle de 40 chaînons :



ce qui est peu vraisemblable, bien que l'auteur affirme avec raison, qu'en général les naphтоls (soit l' α , soit le β) sont plus disposés que d'autres phénols à l'élimination d'eau entre leurs groupes OH⁽³⁸⁾ et que les deux dinaphтоls (f. I) donnent facilement leurs anhydrides respectifs, les oxydinaphтыlénes (f. II).



Les considérations que nous venons d'exposer pour l'anhydride de Dianine, provenant de l' α -naphтол et de l'acétone, concernent également l'anhydride du même type que prétendent avoir obtenu Schmidlin et Lang [373] à partir de l' α -naphтол et de la cyclohexanone; cependant, il ne ressort pas clairement du travail de ces derniers auteurs le fait que le reste cétonique ne soit pas entré en position ortho, c'est-à-dire qu'il ne se soit pas formé un dérivé du xanthène; il est vrai que cela serait de nouveau en désaccord avec les considérations de Claisen (p. 26).

Nous mentionnerons encore un cas particulier de formation de dérivés du xanthène à la p. 31.

Ajoutons enfin que Fries et Hübner [439], en transformant le corps « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ », formé à partir du formaldéhyde et du β -naphтол, en dérivé du xanthène « $1+2-2\text{H}_2\text{O}$ », ont recueilli un composé intermédiaire dont l'analyse a fourni des nombres répondant presque exac-

(38) Comme l'ont montré Merz et Weith [501].

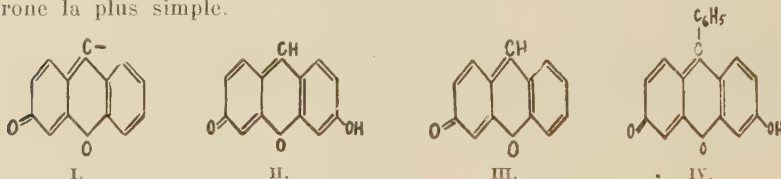
lement à ceux d'un corps « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ ». Ce composé est coloré et les auteurs supposent qu'il a une constitution quinoïdique, sans toutefois donner plus de détails. Nous mentionnons ce résultat comme un cas tout à fait particulier et nous semblant digne d'un intérêt spécial.

**§ 5. — Produits résultant d'une oxydation par l'agent de condensation :
dérivés de la fluorone et de l'aurine;
benzéïnes, pyronines et rosamines.
Leucobases, bases de colorants et colorants.**

Dans la production d'anhydrides — ou dérivés du xanthène — signalés dans le paragraphe précédent, la force et le caractère de l'agent de condensation employé jouent un rôle important.

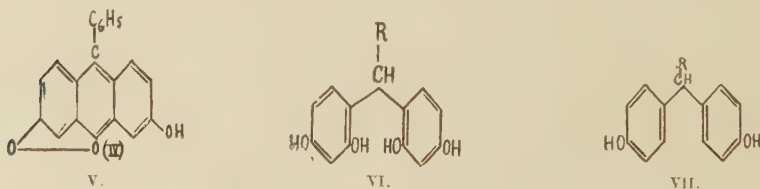
Ainsi, Liebermann et Lindenbaum [132], [133], partant de l'oxyhydroquinone et du benzaldéhyde (ou de certains autres aldéhydes, tels que l'acétaldéhyde, le p-oxybenzaldéhyde) et employant H_2SO_4 comme agent de condensation, n'observent ni la formation du produit « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ », ni même la présence de son anhydride. A leur place, ils obtiennent directement un produit d'oxydation de ce dernier, à savoir la phényltrioxyfluorone (ou la méthyltrioxyfluorone, la phényltétroxyfluorone, etc.).

Rappelons que Möhlau et Koch [81], en 1894, désignent sous le nom de fluorones les corps dont les formules contiennent le complexe atomique I. Citons comme exemple la formaldéhydroxyfluorone (II), oxyfluorone la plus simple.



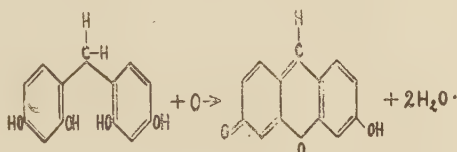
Kehrmann et Dengler [331] ont, par la suite, modifié quelque peu, et avec raison, cette nomenclature. Ils appellent le corps III (encore inconnu), « fluorone »; dans ces conditions, la formaldéhydroxyfluorone porte l'appellation plus simple « d'oxyfluorone », et ainsi les noms comme « phényltrioxyfluorone » ou « phényloxyfluorone », etc., sont mieux justifiés.

Il importe d'ajouter que ces auteurs (voir également Kehrmann [332]) donnent, pour les fluorones, la préférence aux formules ortho-quinoïdiques (avec oxygène tétravalent) qu'aux para-quinoïdiques. Ainsi, au lieu de IV par exemple, ils admettent la formule V.

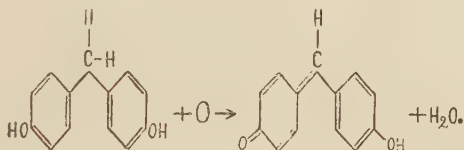


Les oxyfluorones sont, en particulier, des corps que l'on peut obtenir au moyen, par exemple, de l'acide sulfurique concentré (auquel on ajoute

fréquemment encore un autre oxydant, comme l'acide nitrosylsulfurique $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ par déshydratation et oxydation simultanées de certains produits de condensation d'aldéhydes avec les phénols⁽³⁹⁾. Ces derniers produits sont ceux qui présentent une disposition telle que VI, c'est-à-dire qui possèdent, dans chaque noyau phénolique, un groupe OH en position ortho, et un autre en position para relativement au reste aldéhydique⁽⁴⁰⁾; exemple :

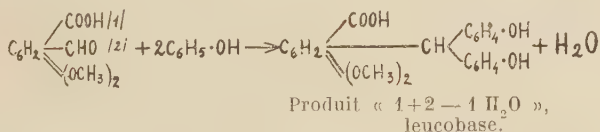


D'après Möhlau et ses collaborateurs⁽⁴⁰⁾, si le produit de condensation de l'aldéhyde avec le phénol ne renferme pas les deux oxyhydroyles en ortho et présente de ce fait une disposition telle que VII, son oxydation par l'acide sulfurique peut conduire à une combinaison aurinique; exemple :



(Voir également p. 32).

Du reste, Liebermann et Seidler [34] ont décrit déjà en 1887 l'opiarine qu'ils ont obtenue à partir de l'acide opianique et du phénol en présence de H_2SO_4 à 66° B^e⁽⁴¹⁾. Les auteurs ont admis qu'en premier lieu prend naissance le corps « 1 + 2 — 1 H₂O » (qu'ils n'ont cependant pas isolé) :



et que celui-ci s'oxyde ensuite pour donner l'opiarine $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Nous

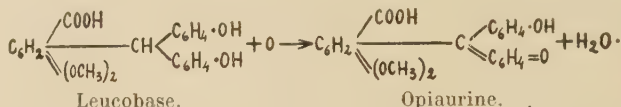
(39) Nous indiquerons dans un instant (p. 31) deux cas particuliers de formation d'oxyfluorones à partir de cétones, notamment à partir de la résorcétophénone, ou de la benzorésorcine, et de la résorcine.

(40) Voici les principaux travaux sur l'obtention des dérivés de la fluorone : Möhlau et Koch [81]; Kahl [89]; Möhlau et Kahl [91], [92]; Weidel et Wenzel [101]; Schreier et Wenzel [125]; Liebschütz et Wenzel [126]; Wenzel et Schreier [127]; Liebermann et Lindenbaum [132], [133]; Heintschel [136]; Wallach [174].

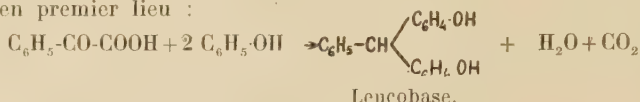
Cf. également Kehrman et Dengler [531]; Kehrman [532]; Pope et Howard [171], [172], [173].

(41) Bistrzycki et Oehlert [80] font observer que c'est par suite d'une erreur d'impression que, dans le mémoire de Liebermann et Seidler, figure 60° B^e au lieu de 66°. Comme nous le verrons (p. 54), ce détail a une certaine importance.

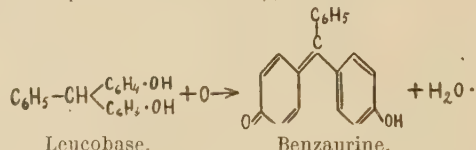
pouvons admettre que la réaction se termine alors suivant le schéma :



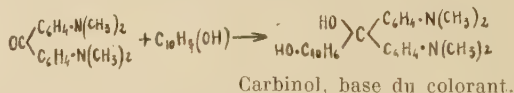
On peut également admettre que Homolka [300], qui considérait le corps qu'il avait obtenu en présence de H_2SO_4 concentré à partir de l'acide phénylglyoxylique et du phénol (réaction accompagnée d'un dégagement énergique de CO_2) comme la benzaurine (p-oxyfuchson), mais qui n'avait pas donné de détails sur sa formation, était d'avis que ce corps résultait de l'oxydation du produit « 1+2 — 1 H_2O » prenant naissance en premier lieu :



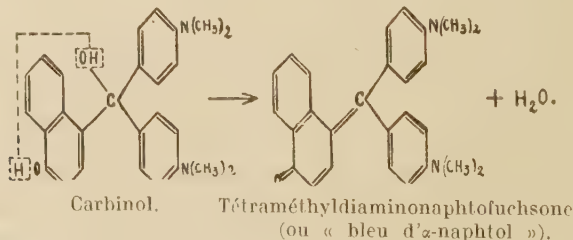
(le carboxyle prend part à la réaction);



De même, les dérivés de la fuchson que l'on obtient, d'après Ewer et Pick [295], le brevet allemand [314], Noelling et Saas [387], Votocek et Köhler [388], à partir des diaminobenzophénones-N-alcylées et des phénols, en présence de POCl_3 , proviennent sans aucun doute de corps intermédiaires (également non isolés). Ceux-ci n'ont pourtant pas la forme « 1+2 — 1 H_2O »; ce sont notamment des produits d'addition « 1+1 » ou carbinols⁽⁴²⁾. Par exemple dans le cas de la formation de la tétraméthyl-diaminonaphtofuchson (Noelling et Saas [387]) à partir de l' α -naphtol et de la cétone de Michler, la réaction est la suivante :



et on peut considérer la formation ultérieure du dérivé de la fuchson, non comme une oxydation, mais comme une simple perte d'eau :

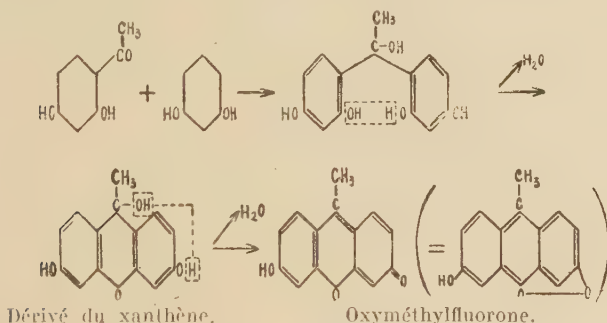


(42) Nous consacrons d'ailleurs un paragraphe spécial (p. 40) aux produits de ce genre que l'on a réussi à isoler.

La tétraméthyldiaminonaphtofuchsone a donc la forme « 1+1 — 1H₂O » (voir p. 59).

Mentionnons tout de suite que la Gesellsch. f. Chem. Industrie [342] a également utilisé les monoaminobenzophénones (voir p. 42, alinéa 6°) pour les condenser avec le pyrogallol; bien qu'il soit très probable que les réactions aient eu lieu de la même manière qu'avec les diaminobenzophénones susindiquées, il ne ressort pas du brevet que les produits réactionnels (colorants) soient réellement des dérivés de la fuchsone.

Dans le cas décrit par Kehrmann (et Jones) [369] de la formation de l'oxyméthylfluorone à partir de la résacétophénone et de la résorcine, en présence de SnCl₄, il nous semble justifié d'admettre que c'est également un corps « 1+1 » qui prend naissance en premier lieu. Abstraction faite du sel d'oxonium recueilli par les auteurs, la réaction s'effectue sans doute de la manière suivante :



Remarquons, ce qu'ont omis de faire Kehrmann (et Jones), que quinze ans avant l'apparition de leur mémoire, Komarowski et Kostanecki [349] ont déjà brièvement indiqué qu'à partir de la benzorésorcine (résobenzophénone), c'est-à-dire d'un corps analogue à la résacétophénone, et de la résorcine, en présence de ZnCl₂, il se forme la résorcinebenzéine (oxyphénylfluorone).

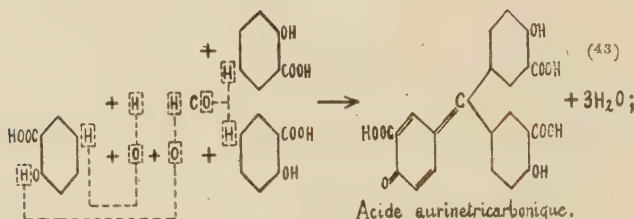
D'une manière tout à fait analogue à la condensation de la résorcine avec la résacétophénone ou la benzorésorcine, des dérivés de la fluorone peuvent également se former, dans *certain*s cas, par union de quantités *équimoléculaires d'aldéhydes* et de phénols (au lieu de s'unir dans le rapport de 1 à 2). Ceci peut se produire, en particulier, quand on emploie un o-oxyaldéhyde, par exemple l'aldéhyde salicylique, dont le groupe OH est susceptible de s'unir à un oxhydryle de *certain*s phénols, tels que la diméthylphloroglucine (relativement aux condensations de l'o-, m- ou p-oxybenzaldéhyde avec d'autres phénols, cf. p. 72, alinéas 1° et 3° et p. 82). Voir à ce sujet : Weidel et Wenzel [401]; Schreier et Wenzel [423]; Liebschütz et Wenzel [426]; Wenzel et Schreier [427]; cf. également Liebermann et Lindenbaum [433] ainsi que Heintschel [436], chez lesquels le xanthidrol intermédiaire, au lieu de se transformer finalement en fluorone, a été réduit en dérivé du xanthène; cette réduction est expliquée par le fait qu'en même temps se formait le dérivé de la fluorone provenant d'une molécule d'aldéhyde + deux molécules de phénol et que cette dernière formation absorbait également l'oxygène du xanthidrol: —

Sachs et Appenzeller [154] qui, par union du tétraméthyl-diamino-2,4-benzaldéhyde avec la phloroglucine, ont obtenu un produit amorphe dont l'analyse a fourni des nombres cadrant à peu près avec la formule $C_{23}H_{26}O_6N_2$, admettent qu'il répond au symbole « $1+2-1H_2O$ » puisque, par dessiccation à 110° , il s'est transformé en $C_{23}H_{24}O_5N_2$, corps qu'ils pensent être un dérivé de la fluorone. Remarquons cependant que, même dans le cas si cette élimination de $1H_2O$ était due à une déshydratation interne de la molécule, le corps $C_{23}H_{24}O_5N_2$ ne pourrait être qu'un dérivé du xanthène, la fluorone correspondante ayant la formule $C_{23}H_{22}O_5N_2$. Nous notons cette erreur surtout parce qu'elle semble s'être introduite dans les manuels; voir p. 622-623, t. II de l'ouvrage de H. Meyer [222] : « Analyse et détermination de la constitution des composés organiques ». Au même endroit se trouve d'ailleurs une formule inexacte pour un dérivé de la fluorone. —

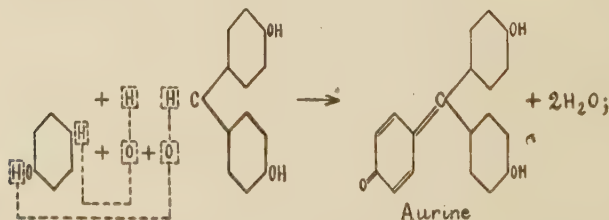
Il nous paraît utile de rappeler ici que l'o-aminobenzaldéhyde condensé avec la phloroglucine fournit des produits non caractéristiques pour les « réactions entre aldéhydes et phénols »; voir Eliasberg et Friedländer [57] ainsi que Niementowski [138]; p. 16, alinéa 2°. —

Relativement à la formation des dérivés de l'aurine, il importe de mentionner qu'on peut encore les obtenir d'après la méthode décrite pour la première fois par Geigy et Cie [37], et par Caro [56], [58], [63] :

En condensant une molécule de formaldéhyde avec trois molécules de phénol (par exemple d'acide salicylique), en présence de H_2SO_4 concentré et de $NaNO_2$ on obtient :

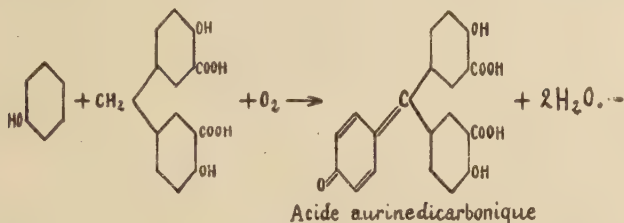


on arrive d'ailleurs au même résultat en condensant le corps « $1+2-1H_2O$ » (préparé en utilisant HCl comme agent de condensation) avec la troisième molécule de phénol. L'aurine ordinaire, en particulier, s'obtient fréquemment par ce deuxième procédé :

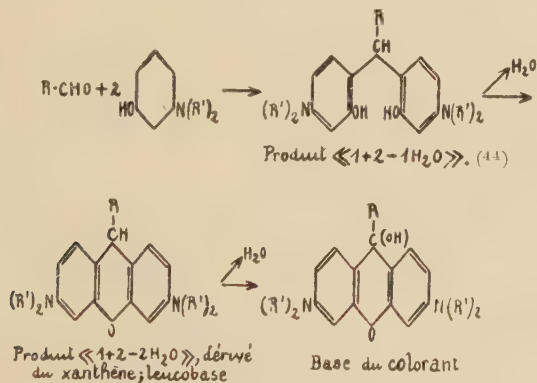


(43) Nous employons ici, comme dans la suite, des formules p-quinoidiques correspondant à celle de Nietzki pour l'aurine.

de plus, on peut utiliser, au lieu d'une troisième molécule du même phénol, une molécule d'un phénol différent; par exemple :



Si le phénol utilisé pour la condensation avec l'aldéhyde (gras ou aromatique) est un m-aminophénol ou plus exactement un N-dialcoyl-m-aminophénol (éventuellement un N-monoalcoyl-m-aminophénol), la réaction peut conduire à un produit d'oxydation, soit par étapes (dont il est possible d'isoler les composés intermédiaires), soit directement, comme dans le cas de la résorcine et du formaldéhyde par exemple. Ainsi :

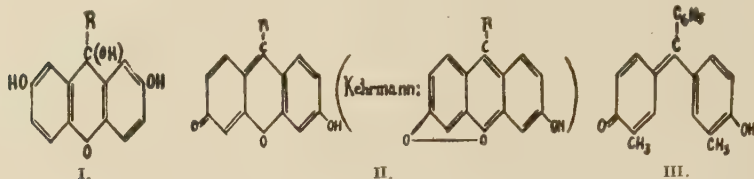


Mais tandis que ce produit d'oxydation est un carbinol (dérivé du xanthidrol), dans le cas du m-dioxybenzène on obtient directement, au lieu du carbinol ou base du colorant, le colorant lui-même, c'est-à-dire un dérivé de la fluorone (d'ailleurs formé sans aucun doute par l'intermédiaire du carbinol, dérivé correspondant du xanthidrol). L'hydroquinone, par exemple, et d'autres phénols analogues ne donnent aussi que les bases de colorants (1) et non pas les fluorones; le manque d'oxydyles en para avec le carbone central en est la cause (voir entre autres Kehrman (et Silzer) [468]; Kehrman et Stiller [488]). Il convient

(44) Le reste aldéhydique se fixe en position ortho par rapport aux oxydyles des deux molécules du m-aminophénol alcoylé bien que la position para soit libre (voir à ce sujet p. 21). Il rentre en para avec les groupements aminés, ce qui prouverait l'influence prépondérante de ces groupes sur l'orientation du reste aldéhydique.

Il importe également d'ajouter que le m-aminophénol non alcoylé ne fournit pas, avec les aldéhydes, de produits analogues à ceux dont nous venons de parler (cf. Möhlau et Koch [81]).

d'ajouter que les fluorones, ainsi que d'ailleurs les bases de colorants provenant soit d'un m-aminophénol-N-alcoylé, soit d'un phénol du genre de l'hydroquinone, donnent avec des acides minéraux ou avec l'acide



picrique des sels, et parfois des sels doubles avec ZnCl_2 , PtCl_4 , etc.; ces sels sont également des colorants et nous ferons abstraction de leur constitution qui a été interprétée différemment par divers auteurs ⁽⁴⁵⁾.

Les fluorones, par exemple II, où R est un aryle (éventuellement substitué), et les carbinols, par exemple I, provenant du benzaldéhyde et de l'hydroquinone ou de phénols analogues (ne pouvant pas donner de fluorones), portent l'appellation de *benzéines* : résorcinebenzéine, hydroquinonebenzéine, etc.; on nomme également benzéines les dérivés auriniques (voir p. 29) du genre de III (orthocrésolbenzéine), obtenus d'une manière ou d'une autre à partir d'un phénol qui, pourvu de l'oxyhydryle se plaçant en para avec le carbone central et pouvant ainsi fournir le noyau quinonique, ne contient pas, par contre, l'oxyhydryle en ortho, susceptible de produire le pont oxydique ⁽⁴⁶⁾.

D'autre part, les carbinols provenant des dialcoyl- (ou monoalcoyl)-m-aminophénols conduisent aux colorants (sels) qui se nomment :

1° *pyronines*, dans le cas d'un aldéhyde gras (formaldéhyde, acétaldéhyde) et

2° *rosamines* (appelées aussi benzopyronines ou benzorhodamines), dans le cas d'un aldéhyde aromatique, tel que le benzaldéhyde.

En ce qui concerne leur constitution, remarquons que les benzéines (fluorones) se rapprochent des fluorescéines, tandis que les pyronines et surtout les rosamines, des rhodamines.

A propos de l'obtention des pyronines et des rosamines à partir des aldéhydes et des m-aminophénols alcoylés (nous faisons évidemment abstraction des autres synthèses de ces corps), il existe un nombre assez important de travaux ⁽⁴⁷⁾.

Pour donner plus de clarté au sujet des condensations avec les aminophénols sous l'influence des agents A, nous ajouterons que les phénols ortho- et para- aminés réagissent avec les aldéhydes d'une manière tout à fait différente de celle des m-aminophénols (alcoylés). Ainsi avec les p-aminophénols, il peut se former, par exemple, des produits « $2+1 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$ » (voir p. 60); cf. également Hinsberg [224], p. 83

(45) Voir au sujet de la constitution des colorants (sels) susdits, obtenus à partir des m-aminophénols alcoylés, entre autres : Möhlau et Koch [81]; Biehringer [82], [83], [179]; Werner [321]; Kehrman [332]; [336]; [339]; J. Braun et Aust [335]; J. Braun [337].

(46) Cf. entre autres Orndorff et ses collaborateurs [548], [549], [550]; R. Meyer et ses collaborateurs [541], [543], [544].

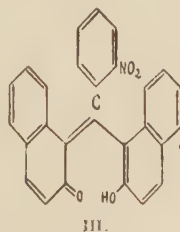
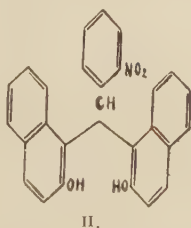
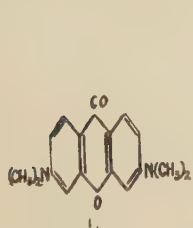
(47) Cf. entre autres Leonhardt et Cie [40]; Bayer et Cie [38], [39], [41] = [310], [42] = [311]; Möhlau et Koch [81]; Biehringer [82], [83], [179], [383] = [179]; Gnehm et Schüle [93], Liebermann [123a].

relativement à un produit d'un autre genre) ou bien le p-aminophénol ne réagit pas comme oxybenzène, mais simplement comme amine, en fournissant des aldimines substituées à l'azote par l'oxyaryle, autrement dit des dérivés hydroxylés des bases de Schiff; les o-aminophénols ne donnent pas non plus de condensations où les traits caractéristiques de « réactions entre aldéhydes et phénols » se soient conservés; voir Mazzara et Leonardi [50], [51], Levi [278], p. 16, alinéa 1°.

Relativement aux condensations, en présence des agents A, des cétones avec les aminophénols (réagissant dans le sens d'oxybenzènes) il existe entre autres : 1° les réactions de dialcoyl-m-aminophénols avec le benzile, la benzoïne, la desoxybenzoïne, etc.; réactions déjà mentionnées à la p. 12, alinéa 7° et dans lesquelles ces cétones subissent préalablement une décomposition; 2° les réactions entre différents acides o-acylbenzoïques et les phénols (voir p. 50), ceux-ci pouvant être des m-aminophénols (éventuellement, alcoylés ou arylés); Voir Bayer et Cie [309]; Cassella [332]; Ghatak et Dutt [471]; 3° la condensation, effectuée par Fritsch [323], de l'acide méthoxy-3-phthalonique avec le diméthyl-m-aminophénol (voir p. 54); 4° les condensations entre les éthers-sels des acides β-cétoniques et les phénols (voir p. 51), ceux-ci pouvant être des m-aminophénols (éventuellement, alcoylés); voir Pechmann [328]; Pechmann et Schaal [329]; Pechmann et Schwarz [330], [331]. Parmi les condensations dont les traits caractéristiques de « réactions entre cétones et phénols » n'existent pas, citons celle de la fluorénone avec le p-aminophénol; voir Reddelien [371], p. 16, alinéa 7°.

En principe, nous faisons abstraction, dans le présent travail, des différents corps résultant de l'oxydation des produits réactionnels des phénols avec les aldéhydes ou les cétones. Si cependant nous avons cité, dans ce paragraphe, certains produits d'oxydation, c'est parce qu'ils apparaissent fréquemment comme le résultat direct de la réaction, l'agent de condensation ayant provoqué simultanément l'union des composants et l'oxydation du produit réactionnel.

Mentionnons encore, à cet effet, que pour l'obtention des pyronines et des rosamines (et parfois aussi des benzéines) on utilise, entre autres, comme oxydant, à part l'acide sulfurique, le nitrite de soude, FeCl_3 , PbO_2 , un bichromate, la chloranile et aussi $\text{ZnCl}_2 + \text{AlCl}_3$; dans ce dernier cas, c'est sans doute l'oxygène de l'air qui réagit. Enfin, l'oxydation, en milieu *alcalin*, de la base de la pyronine (carbinol) provenant du formaldéhyde et du diméthyl-m-aminophénol ne conduit plus à la pyronine correspondante mais au dérivé de la xanthone (I) : ce n'est

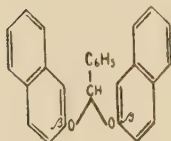


que dans un milieu alcalin que l'oxhydride du carbinol existe en liberté et peut être atteint par l'oxydation. En milieu acide, la formation de sels rend une telle transformation impossible.

Pour terminer ce paragraphe, nous mentionnerons encore un fait qui nous semble intéressant : Dischendoerfer [257], en oxydant, par le Br en milieu alcalin, le produit II obtenu à partir de l'o-nitrobenzaldéhyde et du β -naphtol, l'a converti en un composé pour lequel il admet la constitution orthoquinoidique III. (Cf. d'autre part, p. 16, alinéa 5°). En substituant le benzaldéhyde p-nitré à l'aldéhyde o-nitré, l'auteur [264] a obtenu un résultat analogue.

§ 6. — Acétals aromatiques (phénoliques) « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ ».

Dans certains cas, au lieu des dérivés substitués du méthane « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ » dont nous avons parlé dans les paragraphes précédents, peuvent se former leurs isomères, des acétals. Tout comme les produits de condensation précités, ces acétals aromatiques prennent naissance par union des composants dans le rapport de 1 à 2 et perte de $1\text{H}_2\text{O}$ et répondent donc également au symbole « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ ». Comme exemple, citons l'acétal ci-contre, obtenu par Claisen [31], [32] à partir du β -naphtol et du benzaldéhyde.



Dans la vaste littérature relative à l'action des phénols sur les aldéhydes ou cétones, nous ne trouvons, concernant ces acétals, à part les travaux qui ont donné des résultats négatifs ou incertains (voir p. 38 et 39), et abstraction faite des acétals cycliques (voir § 11, p. 59) et des semi-acétals (voir § 13, p. 65-67), qu'un nombre assez restreint de travaux ⁽⁴⁸⁾. Nous passons évidemment sous silence leur obtention au moyen d'autres synthèses (cf. en particulier Koelle [300], Fosse et Ettlinger [549a], Baekeland et Bender [346]). Dianine [313] mentionne bien ces acétals comme combinaisons hypothétiques intermédiaires dans les réactions des phénols avec les cétones ou les aldéhydes, combinaisons conduisant aux produits « propres » de condensation; cependant il n'a pas mis leur formation en évidence. D'autre part, on peut trouver sur eux quelques considérations intéressantes chez Delépine [106].

Remarquons que le seul acétal aromatique de Claus et Trainer [30] provient de l'acétaldéhyde et du β -naphtol et est identique (quoique sans doute moins pur) à l'un des deux acétals obtenus par Claisen [31], [32] (le second acétal de Claisen se forme à partir du benzaldéhyde et du β -naphtol également).

Le seul acétal de Gnehm et Schüle [95] provient aussi du β -naphtol et du dichloro-2,5-benzaldéhyde.

Le seul acétal qu'a pu obtenir Delépine [106] est de nouveau identique à celui de Claisen.

Enfin, les acétals de Candea [420] proviennent de l' α -naphtol et de l'isatine ou de ses dérivés mono- et dibromés, mono- et dichlorés.

(48) Voici les principaux travaux sur les acétals aromatiques « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ » obtenus à partir des phénols et des aldéhydes ou des cétones : Wittenberg [289]; Claus et Trainer [30]; Causse [79], [316]; Claisen [31], [32]; Gnehm et Schüle [95]; Delépine [106]; Candea [420].

De son côté, Causse [79], [316] prétend avoir obtenu des acétals à partir :

- 1° de l'acétaldéhyde et de la résorcine,
- 2° de l'acide glyoxylique et de la résorcine,
- 3° du chloral et de la résorcine (les composés obtenus dans cette réaction et la précédente sont identiques),
- 4° de l'acétaldéhyde et du pyrogallol,
- 5° de l'acétone et de la résorcine. —

Quant à ce cinquième corps — « l'acétone-résorcine », l'auteur affirme qu'il est un acétal, en se basant surtout sur ses analogies avec les quatre précédents; en outre, comme nous l'avons déjà signalé antérieurement (49) et contrairement à l'affirmation de l'auteur, son produit n'est pas cristallisé, mais amorphe et, de plus, hygroscopique et altérable à l'air; par conséquent, les analyses de ce corps et de quelques-uns de ses dérivés, effectuées dans ces conditions par Causse, ne peuvent pas être très convaincantes. D'ailleurs, nous en reparlerons aux p. 49 et 69, alinéa 4° et dans la partie expérimentale (p. 133 et 137) où nous soumettrons également à la critique un travail de Schmidlin et Lang [373], dans lequel ces auteurs, ayant eux aussi constaté que le produit de Causse n'est pas cristallisé, lui attribuent toutefois une constitution qui, à notre avis, ne répond pas non plus à la réalité.

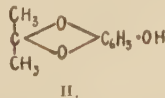
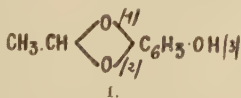
Au sujet des quatre premiers acétals de Causse, remarquons que différents auteurs, entre autres Möhlau et Koch [81], à partir des mêmes aldéhydes et phénols que lui (par exemple acétaldéhyde et résorcine), dans des conditions expérimentales très voisines, obtiennent des corps qu'ils considèrent non comme des acétals, mais comme des produits de condensation et ne mentionnent jamais la formation d'acétals (relativement à l'acétal 1°, cf. toutefois Fosse et Ettlinger [319a]).

En ce qui concerne en particulier le soi-disant acétal de Causse (3°), provenant du chloral et de la résorcine, Hewitt et Pope [84] ont constaté qu'il est en réalité un produit de condensation « $1+2 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$ ».

Mais alors, nous avons dit que le composé (3°) résultant de l'action du chloral sur la résorcine est identique, d'après Causse, au produit (2°) issu de l'acide glyoxylique et de la résorcine. La cause en est due au fait que le groupement CCl_3 du chloral perd en présence d'eau ses trois atomes de chlore et se transforme en groupe carboxyle, fait constaté et par Causse, et par Hewitt et Pope.

On doit donc en conclure que la combinaison 2° n'est pas non plus un acétal mais le produit de condensation « $1+2 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$ ».

Pour ce qui est du prétendu acétal de Causse (4°) provenant de l'acétaldéhyde et du pyrogallol, l'auteur lui attribue la formule I. Il se for-



merait ainsi par l'union, molécule à molécule, de l'acétaldéhyde et du pyrogallol (produit « $1+1 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$ »). Cette différence, dans le cas du

(49) Kroll [429], [437]; voir également p. 49 et 69, alinéa 4° ainsi que partie expérimentale, p. 137.

pyrogallol, est expliquée par le fait qu'il possède deux oxhydryles en position ortho et que, par conséquent, il est apte à réagir comme un glycol ordinaire, ce qui ne peut avoir lieu avec la résorcine, où les deux oxhydryles se trouvent en position méta.

Les données de Causse relatives au produit de l'action de l'acétaldéhyde sur le pyrogallol sont également insuffisantes pour permettre d'affirmer qu'il possède effectivement la constitution d'un acétal. Cependant, un résultat obtenu par Wittenberg [289] serait peut-être susceptible d'étayer une telle affirmation.

Cet auteur a assigné (en 1882) au corps qu'il avait obtenu à partir de l'acétone et du pyrogallol en présence d'oxychlorure de phosphore, la formule $C_9H_{10}O_3$ (bien que, comme il le fait remarquer, ses analyses aient toujours accusé un poids d'hydrogène trop fort) et une constitution (II) analogue à celle attribuée plus tard (1894) par Causse au composé provenant de l'acétaldéhyde et du pyrogallol. Wittenberg n'ayant cependant pas fait d'étude plus approfondie de son produit, il serait téméraire d'en tirer des conclusions certaines; remarquons, en effet, qu'on pourrait, par exemple, considérer le composé de Wittenberg comme un dérivé de la fuchson, ayant la même formule globale $C_9H_{10}O_3$ (quoique deux oxhydryles libres) et dont la formation serait analogue à celle de la tétraméthyldiaminonaphtofuchson, entre autres, obtenue, dans des conditions expérimentales très semblables (en particulier, également en présence de $POCl_3$), par Noelling et Saas [387] (p. 30).

Notons en passant que le mémoire de Causse [79], en plus de quelques raisonnements inexacts, renferme un certain nombre d'erreurs (d'impression semble-t-il).

De toutes les considérations que nous venons d'exposer, il résulte que les raisons d'attribuer aux composés obtenus par Causse et par Wittenberg la constitution d'acétals sont insuffisantes. Seule une nouvelle étude approfondie de ces corps permettra de se prononcer sur leur véritable constitution.

Comme nous l'avons dit, c'est à partir des naphthols, et principalement du β -naphtol, que se forment les acétals aromatiques mentionnés plus haut. Or, il nous semble probable que de tous les phénols, les naphthols (éventuellement les naphthols substitués, par exemple l'acide oxy-2-naphthoïque-3 ou ses arylides) et surtout le β -naphtol sont particulièrement, ou peut-être même uniquement, aptes à former des acétals. Cette opinion repose sur les faits suivants :

1° Des expériences effectuées par différents auteurs qui, pour les condensations avec des aldéhydes, utilisaient d'autres phénols que les naphthols, et dont le but précis était l'obtention d'acétals, ont toujours été infructueuses. Ainsi Boehm [121], par exemple, n'a pu, dans les conditions expérimentales les plus variées, obtenir d'acétal à partir de la triméthylphloroglucine et du formaldéhyde. De même, les essais tentés dans ce sens par Bischoff et Fröhlich (et Goldblatt) [150] avec le formaldéhyde et la pyrocatéchine, la résorcine ou l'hydroquinone n'ont pas davantage été couronnés de succès.

2° Claisen [31], [32] a constaté (voir p. 24) que les éthers de naphthols ne peuvent (du moins dans ce qu'il nomme des conditions normales de réaction) se condenser avec les aldéhydes; ceci est confirmé, en partie, également pour les cétones, par Steopoe [444] (voir p. 24, alinéa 1°) qui n'a pas pu condenser l'isatine avec l'éther éthylique de l' α -naphtol

(il est vrai que Schulenbrug [418], entre autres, a réussi la condensation d'une cétone avec l' α -naphthanisol; voir p. 25, alinéa 7° et p. 50, alinéa 3°). Par contre, comme nous l'avons vu au § 3 (p. 23), les éthers de phénols, autres que les naphhtols, donnent en général des produits de condensation (« 1+2 — H_2O »; « 1+1 ») avec les aldéhydes et les cétones.

Ces faits incitent alors à penser que, dans l'action des phénols sur les aldéhydes ou les cétones, le groupe phénolique des naphhtols (éventuellement des naphhtols substitués), qui est précisément le groupe réagissant dans la formation des acétals, joue un rôle plus important que l'oxhydryle d'un autre phénol. Ceci paraît encore plus probable si on considère que l'élimination d'eau entre les groupes OH des naphhtols est plus facile qu'entre les mêmes groupes d'autres phénols⁽⁵⁰⁾, fait indiquant une aptitude réactionnelle plus grande des oxhydrides des naphhtols que de ceux des autres phénols.

Remarquons cependant que plusieurs chimistes qui ont effectué, en présence des agents A, des condensations des naphhtols (ou des naphhtols substitués) soit avec le formaldéhyde⁽⁵¹⁾, soit avec d'autres aldéhydes⁽⁵²⁾, soit enfin avec diverses cétones⁽⁵³⁾, ne mentionnent rien sur la formation d'acétals⁽⁵⁴⁾.

Brass et Sommer [260] recueillent, il est vrai, à côté d'un corps « 1+2 — 1 H_2O » un autre produit isomère, insoluble dans les alcalis, mais ne peuvent affirmer avec certitude qu'il s'agit d'un acétal.

Notre raisonnement, qui expliquerait pourquoi ce sont précisément les naphhtols qui peuvent donner des acétals, ne s'oppose d'ailleurs en rien à l'hypothèse de Claisen [31], [32] (confirmée également par Dianine [313]) suivant laquelle toutes les condensations entre aldéhydes (ou cétones, comme affirme Dianine) et phénols reposent sur la formation préalable d'acétals, qu'on ne réussit toutefois à mettre en évidence que dans un nombre restreint de cas, acétals qu'on peut même, comme l'a fait Claisen pour un des siens, transformer ensuite en produits isomères de condensation ou mieux, en leurs anhydrides (dérivés du xanthène « 1+2 — 2 H_2O »). Nous apporterons cependant plus loin (p. 64 et suivantes) une certaine modification à cette hypothèse de Claisen et Dianine.

Claisen a effectué la transformation de son acétal (issu du benzaldéhyde) soit par chauffage au bain-marie avec traitement simultané par CH_3COOH et HCl , soit par simple chauffage à 210°. L'auteur n'a pas

(50) Voir note⁽³⁸⁾ à la p. 27.

(51) Entre autres Hosaeus [59]; Abel [61]; Wolff [62]; Möhlau et Strohbach [99]; Delépine [106]; Strohbach [111]; Borsche et Berkhout [124]; Brass et Sommer [260].

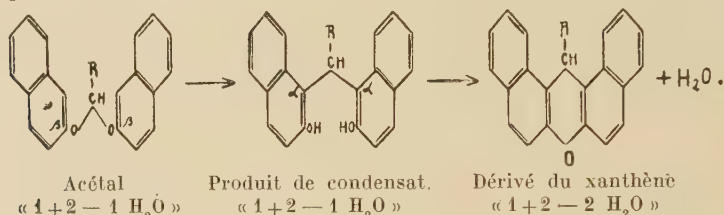
(52) Roussanoff [44]; Elbs [64]; Zenoni [65]; Bultenberg [70]; Rogoff [100], [136a]; Hewitt et Turner [105]; Delépine [106]; Fosse [116], [120a]; Dischenderfer [257], [264]; Dischenderfer et Nesitka [265]; Hinsberg [217] et d'autres.

(53) Par exemple Dianine [313]; Schmidlin et Lang [373].

(54) Comme nous le verrons (p. 88, note⁽⁸¹⁾), les auteurs qui ont condensé les naphhtols avec des aldéhydes en présence des agents B ne mirent pas non plus d'acétals en évidence. On n'en a pas mieux obtenu d'ailleurs, avec d'autres phénols. Relativement à un genre particulier de dérivés de semi-acétals que pensent avoir isolé, en utilisant ces mêmes agents B, Bucherer et Grolée [141], [350], et provenant de l'acétone ou du benzaldéhyde, cf. p. 90.

réussi à convertir son deuxième acétal en produit de condensation. Il a cependant obtenu directement, sans passer par l'acétal, ce dernier produit, ou plutôt son anhydride, en modifiant légèrement les conditions expérimentales.

La transformation de l'acétal de Claisen consiste en une migration du reste aldéhydique en position α (=ortho), dans les deux noyaux naphthaléniques :



Pour justifier ce déplacement à l'intérieur de la molécule, remarquons (ce qu'a d'ailleurs indiqué Dianine), qu'à ce sujet il existe un nombre suffisant de travaux parmi lesquels on peut citer aussi les anciennes recherches de Hoffmann [486], [487], [491], [492], [503] sur la transformation des amines aromatiques substituées en homologues de l'aniline, on peut se reporter, en outre, au mémoire de Baekeland et Bender [224], [424].

Pour ce qui est des acétals de Candea [420] provenant de l' α -naphtol et de l'isatine ou de ses dérivés (p. 36), il est intéressant de noter qu'il a été impossible à ce chimiste (cf. également Steopoe [444]) d'obtenir, à partir des mêmes composants, les produits de condensation correspondants.

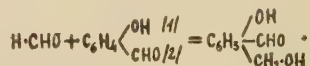
Nous verrons encore sur un exemple, dont il sera question à la p. 88 lorsque nous traiterons des agents B, que les naphtols diffèrent quelque peu des autres phénols dans leur action sur les aldéhydes, et cela probablement par suite de leurs groupes phénoliques plus actifs.

§ 7. — Combinaisons résultant de l'union de quantités équimoléculaires de composants, avec ou sans élimination d'eau :

produits d'addition (aldolisation) « 1 + 1 » ou alcools-phénols ;
 produits « 2 + 2 — 1 H₂O », « 2 + 2 — 2 H₂O » et autres.

En utilisant les agents A, on peut donner parfois à la réaction une orientation telle qu'au lieu des corps ayant fait l'objet des précédents paragraphes, on obtient des produits d'addition « 1 + 1 », ou alcools-phénols (oxycarbinols), qui se forment d'habitude quand on emploie les agents B.

Ceci concerne en particulier les condensations avec le formaldéhyde. Exemple :

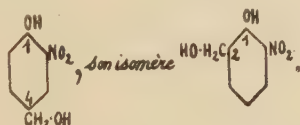


Stoermer et Behn [409], qui, entre autres, ont obtenu ces produits, affirment qu'une telle réaction n'est possible sous l'influence des

agents A que lorsque le phénol mis en œuvre renferme, dans son noyau, un radical négatif tel que NO_2 , Cl , CHO , COOH , et qu'il s'y trouve de plus, en position ortho.

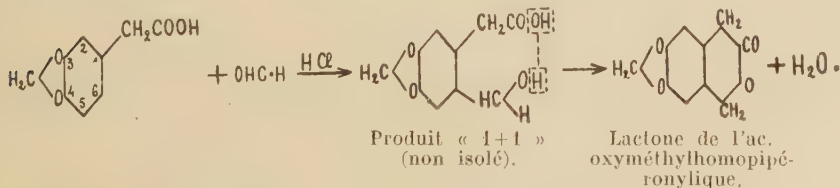
Cette affirmation n'éclaircit qu'en partie la question, étant donné que Bayer et Cie [98], [103], [104], en utilisant également les agents A, ont obtenu de tels produits à partir du formaldéhyde et de phénols ayant des groupes négatifs en d'autres positions, par exemple, à partir d'un quelconque des trois acides oxybenzoïques; on a réussi (Geigy et Cie [37], en outre, à obtenir, par condensation entre l'acide salicylique et le formaldéhyde au moyen de HCl , le dérivé correspondant du diphénolméthane (produit « 1+2 — 1 H_2O »). De plus, en utilisant les agents A et toujours le formaldéhyde, Stoermer et Behn, avec l'o-nitrophénol, par exemple, obtiennent un alcool-phénol; mais par ailleurs, en se servant des agents A, on a aussi obtenu (Meister, Lucius et Brüning [67]), par l'emploi de ce phénol et du formaldéhyde, un dérivé correspondant du diphénolméthane.

Dans les produits « 1+1 » de Stoermer et Behn, l'addition de l'aldéhyde se fait en para relativement à l'oxhydryle du phénol. Pour le cas de l'o-nitrophénol, les auteurs pensaient cependant avoir obtenu, quoi- qu'ils n'aient pu le certifier, à côté du composé



Nous mentionnerons à nouveau les alcools-phénols (carbinols) de Stoermer et Behn aux p. 62 et 67.

À part les travaux que nous venons de signaler, où au moyen des agents A et du formaldéhyde ont été obtenus des produits « 1+1 », citons encore ceux de W. H. Perkin et Trikojus [232] et de Stevens [247] qui ont condensé le formaldéhyde avec deux éthers de phénols, à savoir les acides o-pipéronylique et m-homopipéronylique. La présence de carbonyles dans ces deux corps a cependant été cause que les réactions sont allées plus loin, par suite de l'intervention de ces radicaux. Par exemple, pour le cas de l'acide m-homopipéronylique, la réaction s'effectue ainsi :



Enfin, Backeland [183] a pu constater la présence de l'alcool oxybenzylique (ortho ou para) pendant la formation de résines synthétiques à partir du formaldéhyde et du phénol, non seulement en présence d'agents B, mais aussi d'agents A (voir p. 97). —

On connaît, de même, des condensations « 1+1 », obtenues par l'emploi des agents A, à partir d'autres aldéhydes que le formaldéhyde et aussi à partir des cétones.

Comme on le voit, l'addition a eu lieu ici en *méta* par rapport à l'oxydryle bien que les positions para et ortho fussent libres. Ceci est un cas exceptionnel et *unique* dans les condensations des phénols avec les aldéhydes. Nous ferons remarquer de plus que cette addition en *méta* avec OH est aussi une exception à la règle générale suivant laquelle la fixation d'un nouveau groupement (ou élément) au noyau benzénique, renfermant déjà un radical de caractère acide à liaison multiple (dans ce cas le radical m), a lieu en *méta* par rapport à ce dernier. —

Széki [421] a préparé un corps « 1+1 » par union (sous l'influence de HCl) de l'alloxane avec l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone (cf. à la p. 66 les résultats obtenus par Boehringer et Fils [325], [326].

A. Baeyer ⁽³⁶⁾, qui le premier avait étudié l'action des phénols sur les aldéhydes en employant les agents A, avait déjà en 1872 émis l'opinion que ces réactions s'effectuaient en *deux phases*, la première donnant un produit hypothétique d'addition (aldolisation) « 1+1 » et la deuxième consistant en l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules de ce produit d'addition, le résultat final de la réaction étant ainsi la combinaison « 2+2 — 1 H₂O ».

Michael ⁽³⁷⁾, qui a étudié de plus près quelques-uns des produits de Baeyer et en obtint encore de nouveaux, fut presque du même avis.

Une légère différence entre les considérations de ces deux chimistes : Michael affirme, en effet, qu'il s'élimine en dernier lieu non une, mais deux molécules d'eau, le produit ultime ayant dès lors la forme « 2+2 — 2 H₂O ». Une différence pratique plus importante est que les produits d'aldolisation de la première phase de la réaction ne seraient pas hypothétiques, comme l'admet Baeyer, mais, souvent, susceptibles d'être facilement isolés.

On ne se rangea pas à ces opinions de Baeyer et de Michael pendant plusieurs années, surtout à cause des travaux des élèves de Baeyer et d'autres chimistes (voir note ⁽³²⁾ à la p. 20), travaux dont Baeyer [4], [12] lui-même avait accepté les résultats, à savoir que dans beaucoup de cas les réactions ont la forme « 1+2 — 1 H₂O ». Un grand nombre de ces chercheurs allaient même jusqu'à prétendre que ces réactions donnaient toujours naissance à de tels produits de condensation.

Déjà cependant Möhlau et Koch [81], en 1894, et d'autres chimistes ⁽³⁸⁾, les années suivantes, avaient constaté que pour *certaines* combinaisons entre aldéhydes et phénols, prenant naissance sous l'effet des agents A dans des conditions appropriées, l'interprétation de Michael (soit « 2+2 — 2 H₂O ») était exacte. À part quelques-unes des combinaisons « 2+2 — 2 H₂O » de Michael qu'ils ont pu reproduire, ces chimistes en ont

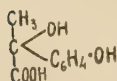
(36) Voir A. Baeyer [1], [2], [3]; cf. également Kleeberg [43], [46] qui a confirmé l'un des résultats de Baeyer, concernant la condensation de l'acide gallique avec le formaldéhyde.

(37) Voir A. Michael [17], [35], [90]; Michael et Comey [48]; Michael et Ryder [28].

(38) Par exemple Kahl [89]; Liebermann et Lindenbaum [132], [133]; Fabre [216]; cf. également K. Hoffmann [66].

d'ailleurs obtenu un certain nombre de nouvelles; parmi les produits « $2+2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$ » qu'a obtenus Fabre [216], par exemple, se trouve aussi un composé provenant du benzaldéhyde et d'un éther de phénol, à savoir de l'éther diéthylique de l'éthyl-2-résorcine (voir à ce sujet p. 24).

Encore avant Michael, Bötttinger [14], [285], en 1881, affirme que, selon le caractère de l'agent A, la réaction pouvait avoir la forme « $1+1$ » (éventuellement « $2+2 = \text{H}_2\text{O}$ ») ou bien la forme « $1+2 = 1 \text{ H}_2\text{O}$ ».



Il avait même réussi à obtenir quelques produits « $1+1$ », par exemple la combinaison ci-contre, issue de l'acide pyruvique et du phénol; l'auteur ne donne toutefois sur eux aucun détail (ni analyses, ni propriétés). Il suppose en outre que dans toute production d'un composé résultant de l'action d'un aldéhyde ou d'une cétone sur un phénol, que ce soit suivant le schéma « $2+2 = \text{H}_2\text{O}$ » ou « $1+2 = 1 \text{ H}_2\text{O}$ » (remarquons que plus tard, Bötttinger [291], [293] a obtenu, en partant des mêmes composants, des corps « $1+2 = 1 \text{ H}_2\text{O}$ »), il est probable qu'en premier lieu prenne naissance le produit d'addition « $1+1$ »; il ne serait cependant pas toujours possible de l'isoler.

Michael a élargi quelque peu cette théorie de Bötttinger. Nous désirons exposer brièvement ces intéressantes considérations de Michael ⁽⁵⁷⁾, auxquelles la plupart des chimistes qui se sont occupés, après cet auteur, de la question n'ont probablement prêté qu'une trop faible attention; de même le mémoire mentionné de Bötttinger est passé presque inaperçu d'eux, sinon tout à fait. Quoique les travaux de Michael ⁽⁵⁷⁾ soient très souvent cités dans la littérature chimique, leur interprétation injuste, par certains auteurs, s'explique par le fait qu'ils ne connaissent vraisemblablement de ces travaux que des résumés insuffisants (aux *Berichte/Referate*; Bulletin). D'ailleurs, beaucoup de chimistes, parlant des travaux de Michael, ne citent précisément que ces sommaires. Quelques-uns de ces chimistes, comme Fabre [216] et les auteurs anglais Pope et Howard [471], affirment cependant avoir pris connaissance du travail original de Michael; ceci est d'autant plus surprenant que ces auteurs interprètent aussi d'une manière inexacte certaines opinions et certains résultats de Michael et paraissent même en ignorer quelques-uns; ils présentent, en effet, comme nouveaux (cf. p. 46) des résultats que Michael avait obtenus plus d'un quart de-siècle avant eux. Citons encore à cet endroit Danckwortt [466] qui (en 1909) semble revendiquer la propriété des considérations de Bötttinger (1881) et de Michael (1883).

Michael, pour en revenir à ses considérations, était d'avis que, dans les condensations envisagées, il fallait,

« selon les conditions appliquées, distinguer deux phénomènes très différents l'un de l'autre; on peut imaginer que, dans les deux cas, a lieu, avant tout, une addition de l'aldéhyde au phénol, donnant naissance à un carbinol secondaire (*Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft*, t. 5 [1872], p. 282, Baeyer; *id.*, t. 14/I [1881], p. 1235, Bötttinger) » ⁽⁵⁹⁾

(59) Voir au sujet de ces deux travaux, p. 43 et 44.

(c'est-à-dire un produit d'addition « 1+1 »). « Si ce carbinol se forme en présence d'un excès de phénol et d'un agent déshydratant énergique, il se produit alors une condensation avec élimination d'eau entre le carbinol et le phénol » (il se forme ainsi, à partir du carbinol ou produit d'addition « 1+1 » et l'excès de phénol, la combinaison « 1+2 — 1 H₂O »). « Au contraire, si le carbinol prend naissance en présence d'un acide minéral dilué, il se produit une condensation interne où, entre deux molécules du carbinol, s'éliminent deux molécules d'eau » (il se forme ainsi le produit « 2+2 — 2 H₂O »), « phénomène que l'on a observé chez de semblables oxycarbinols aromatiques (Baeyer et Burkhardt, Ann. der. Chem. t. 202, p. 132; Michael, Amer. Chem. Journ. t. 3 [1883], p. 89) ».

En un autre endroit, Michael [90] s'explique encore plus clairement : « La première phase de la réaction entre aldéhyde et phénol est très probablement la formation, par aldolisation, d'un carbinol secondaire, et la facilité de l'action dépend sans doute de la capacité réactionnelle du phénol utilisé. Dans le cas de phénols plurivalents, une trace seulement de l'acide minéral est nécessaire pour permettre la réaction, ce qui est d'accord avec le fait que toutes les additions au carbonyle sont facilitées par la présence de petites quantités de tels acides. La marche ultérieure de la réaction dépend d'une part, de la nature du carbinol secondaire formé, d'autre part, de la présence d'un agent déshydratant et de la nature du phénol non encore combiné. En combinant l'acétaldéhyde ou le benzaldéhyde avec des phénols plurivalents, les oxycarbinols qui se forment sont si facilement décomposables avec élimination d'eau, qu'ils se condensent immédiatement, ce qui entraîne la réaction équimoléculaire. Mais si l'on aldolise le benzaldéhyde avec un phénol moins actif, comme le phénol ordinaire, la réaction se comporte différemment suivant la quantité de l'acide minéral présent. Quand on utilise peu d'acide, ce n'est qu'une décomposition du carbinol qui a lieu; avec une quantité plus grande d'acide, il y a une condensation avec une deuxième molécule de phénol et formation de dioxytriphenylméthane. Ce serait une erreur de déduire de ces essais que le benzaldéhyde doive se comporter avec chaque phénol monovalent d'une manière analogue... ».

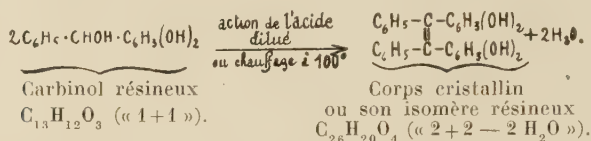
Michael utilisait comme agent de condensation des quantités très petites d'acide (HCl, H₂SO₄, ...) dilué d'alcool ou même d'eau. En faisant agir les aldéhydes aromatiques, il a pu (ainsi que Baeyer) obtenir parfois deux corps, par exemple en partant du benzaldéhyde et de la résoreïne; l'un d'eux était résineux, l'autre cristallisé (60). Il considérait précisément le composé résineux comme un produit d'addition « 1+1 » qui

par action ultérieure de l'acide dilué donne le composé cristallin « 2+2 — 2 H₂O », ou bien

par chauffage à 100° (en présence de CO₂) perd également de l'eau (2 H₂O pour deux molécules) et se transforme en une autre résine, isomère du composé cristallin.

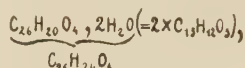
(60) Michael a même isolé, dans ce cas, un troisième produit (cristallin); il n'a pu en faire l'examen, vu les quantités très petites qu'il en possédait et sa très faible solubilité.

L'auteur a exprimé ces deux transformations par l'équation :



Il n'envisageait nullement ces formules comme certaines, mais les considérait comme probables; toutefois en 1922, Fabre [216] a prouvé de façon assez convaincante que la formule développée de Michael, répondant au composé $C_{26}H_{20}O_4$, était exacte et a même indiqué que les deux carbones centraux se trouvent en para avec les oxhydryles phénoliques.

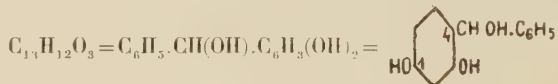
Du reste, Michael admet la possibilité que le produit résineux d'addition (carbinol) de la première phase de la réaction doive être représenté par la formule :



car il ne serait point exclu que les deux molécules d'eau qui s'éliminent déjà par chauffage à 100° soient de l'eau quasi de cristallisation.

Il paraît étrange que les auteurs ayant, plus tard, confirmé que Michael considérait à bon droit ses produits comme répondant au symbole « $2+2 - 2 H_2O$ », ou ayant eux-mêmes obtenu des combinaisons analogues (cf. p. 43), ne mentionnent jamais rien de ses produits d'addition « 1+1 » formés dans la première phase de la réaction.

Pope et Howard [171], au moyen des agents B (cf. p. 86, alinéa 3°), ont préparé à partir du benzaldéhyde et de la résorcline le carbinol



Les auteurs n'indiquent pas qu'il présente des propriétés physiques et chimiques presque identiques à celles du carbinol de Michael et que, sans aucun doute, c'est le même corps (peut-être dans un état plus pur); ils prétendent en outre, et à tort, que Michael, ayant recueilli le composé amorphe $C_{26}H_{20}O_4$, le traita avec plus d'acide, pour obtenir le produit cristallisé isomère. En réalité, ce n'est pas le corps $C_{26}H_{20}O_4$ qui se transformait chez Michael en produit cristallisé mais, comme nous l'avons mentionné, deux molécules du carbinol $C_{13}H_{12}O_3$; du reste, ainsi que l'a montré Fabre [216], le carbinol de Pope et Howard possède la même propriété.

En plus de cela, Pope et Howard ne signalent pas que Michael avait réussi à préparer son carbinol également au moyen d'un agent B (voir p. 86) et notamment du même NaOH qui a été utilisé par eux.

Fabre [216], de son côté, commet également l'erreur de Pope et Howard en affirmant que c'est le corps $C_{26}H_{20}O_4$ qui se transformait chez Michael en un isomère cristallisé. En outre, il n'indique pas non plus que Michael avait constaté la possibilité d'effectuer la réaction également au moyen de l'acide acétique et présente, dans son mémoire, très intéres-

sant du reste à tout autre point de vue (nous en reparlerons encore à la p. 86), l'utilisation de cet acide comme un fait nouveau. En réalité, seuls quelques détails ayant servi à améliorer le procédé à l'acide acétique doivent être considérés comme nouveaux; ces détails, concernant les quantités de composants et de l'acide acétique, la température appliquée, etc., sont d'ailleurs, dans ce cas, sans influence sur la constitution du produit réactionnel; ils apportent néanmoins des avantages.

Remarquons ici que Pope et Howard [171] ainsi que Fabre [216] affirment à tort que, suivant le mémoire de Liebermann et Lindenbaum [132], le corps obtenu par ces auteurs à partir du benzaldéhyde et de la résorcine possède la formule $C_{13}H_{10}O_3$ et diffère, par conséquent, de tous les produits de Michael, Pope et Howard et Fabre, obtenus également par union de ces deux composants. En réalité, la formule $C_{13}H_{10}O_3$, dans l'article de Liebermann et Lindenbaum, se rapporte à la combinaison du benzaldéhyde avec le pyrogallol et non pas avec la résorcine. Ces auteurs constatent d'ailleurs l'identité entre leur produit et celui de Michael et Ryder [28], formé à partir des mêmes composants, et signalent que c'est vraisemblablement la formule $(C_{13}H_{10}O_3)_2 = C_{26}H_{20}O_6$ admise par Michael et son collaborateur qu'il lui faut attribuer. Ils ajoutent enfin que, d'accord avec Michael, la condensation du benzaldéhyde avec la résorcine leur a fourni un produit analogue au précédent. La combinaison benzaldéhyde-résorcinique de Liebermann et Lindenbaum avait donc la formule $C_{26}H_{20}O_6$ (ou $C_{13}H_{10}O_3$). —

Nous mentionnerons encore à la p. 58 un travail de Danckwortt [166] à propos duquel nous ferons quelques observations ayant un certain rapport avec les carbinols de Michael. —

Michael indique dans son travail que, pour les condensations qui ont lieu (le plus souvent déjà à froid) en présence d'une très petite quantité d'acide dilué, l'intensité de la réaction dépend non de cette dilution, mais de l'acide utilisé. *Toutes choses égales d'ailleurs*, les acides sulfurique ou chlorhydrique agissent plus vite et donnent lieu à un plus grand dégagement de chaleur que, par exemple, l'acide phosphorique; les acides organiques agissent encore moins énergiquement.

Michael affirme ensuite que, dans ce genre de condensations, la facilité avec laquelle se forment des carbinols dépend aussi de la nature même de l'aldéhyde et du phénol; autrement dit, les différents phénols et aldéhydes agissent, *dans les mêmes conditions*, plus ou moins facilement, avec un dégagement de chaleur plus ou moins grand. Il examine plus à fond quelques aldéhydes aromatiques, pour lesquels il trouve que, *dans les conditions sus-indiquées*, la première phase de la réaction avec les phénols donne toujours des carbinols amorphes (résineux). Quant aux produits ultimes « $2+2 \rightarrow 2 H_2O$ », ils sont (avec les aldéhydes gras ou aromatiques) soit résineux, soit cristallins, pouvant même, comme dans le cas décrit du benzaldéhyde et de la résorcine, exister sous ces deux formes.

Si nous répétons toujours que les réactions de Michael s'effectuent en présence d'une très faible quantité d'acide dilué, c'est que beaucoup d'auteurs ⁽⁶¹⁾ affirment à tort, les uns que les résultats de Michael

(61) Par exemple Trzcinski [19], [20]; Dianine [313]; Roussanoff [43]; Liebermann et Lindenbaum [132], [133]; Lipp [137]; Danckwortt [166].

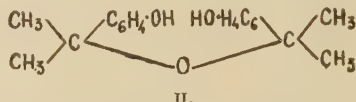
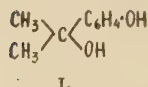
sont inexacts, les autres qu'il prétend que ses condensations entre les aldéhydes aromatiques et les phénols ont toujours (et exclusivement) la forme « $2+2-2\text{H}_2\text{O}$ », ses résultats étant ainsi en désaccord avec ceux d'autres chimistes obtenant des produits « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ »; en réalité, ces résultats ne se contredisent nullement, puisque Michael a accepté, comme nous l'avons vu, la possibilité des réactions « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ », dans des conditions appropriées. Il a d'ailleurs reproduit des composés de cette forme (voir Michael [90]), un, notamment, obtenu par Roussanoff [43] et un autre (« $1+2-2\text{H}_2\text{O}$ », dérivé du xanthène), par Claisen [32].

Il nous semble que, dans les condensations effectuées en présence d'une petite quantité d'acide dilué, celui-ci joue le rôle d'un catalyseur dont il n'est pas possible, pour l'instant, de déterminer avec précision la nature intime de l'action. En tout cas, Michael considère à bon droit que cet acide dilué ne peut pas jouer le rôle d'un agent déshydratant, au sens propre de ce mot, cet auteur obtenant aussi facilement les condensations si les composants sont dissous dans une grande quantité d'eau.

Mentionnons pour mémoire que Michael n'a pas utilisé le formaldéhyde pour ses condensations avec les phénols.

Comme il sera indiqué plus loin (p. 71), on peut admettre avec Tollens [507] que cet aldéhyde réagit parfois sous forme de son hydrate $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, le méthylèneglycol. —

Dianine [313], qui a obtenu le diméthylidiphénolméthane (corps « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ ») à partir de l'acétone et du phénol en présence de HCl , a réussi à modifier les conditions de cette réaction (emploi d'une quantité beaucoup plus faible de phénol : une molécule pour une molécule d'acétone) de façon à isoler une certaine substance intermédiaire résineuse; il la supposait être un produit « $1+1$ » d'addition, répondant à la formule I, ou éventuellement un de ses anhydrides tels que II (produit « $2+2-1\text{H}_2\text{O}$ »).

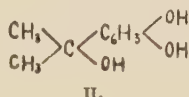
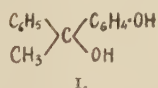


Que le produit soit un corps intermédiaire, Dianine l'a prouvé en le transformant en diméthylidiphénolméthane, par chauffage avec de l'acide chlorhydrique et un excès de phénol. De plus, il ressortait de sa solubilité dans les alcalis et de la formation d'un dérivé benzoylé (résineux, pas examiné plus à fond) qu'il n'était pas un acétal (l'acétal correspondant n'aurait pas eu, notamment, de groupes phénoliques libres). Cependant, l'auteur ne pouvait pas affirmer fermement l'exactitude d'une de ses formules dont

la première, « $1+1$ », est analogue, remarquons-le, à celles des carbinols de Michael (autrement dit à celles des alcools-phénols; voir plus loin, chapitre III, p. 85, les agents B).

et la deuxième, « $2+2-1\text{H}_2\text{O}$ » (qu'il faut distinguer des formules que l'on admet pour les salirétines; voir au sujet des résines artificielles, p. 94 et 96), à celles des combinaisons de Baeyer et par conséquent aussi à celles des produits ultimes « $2+2-2\text{H}_2\text{O}$ » de Michael, provenant des carbinols précédents; en employant, en effet, une cétone au lieu d'un aldéhyde il ne peut, l'analogie étant d'autre part complète, s'éliminer finalement qu'une seule molécule d'eau. —

Un corps tout à fait semblable au produit intermédiaire de Dianine, que nous venons de citer, a été obtenu par Zincke (et Wugk) [359] à partir de l'acétophénone et du phénol. Cette fois-ci, le produit (ainsi que ses dérivés) était cristallisé et des analyses ont bien prouvé sa constitution I, qui a été confirmée par sa transformation, comme chez



Dianine, en combinaison « 1+2 — 1 H₂O » correspondante. Les auteurs n'ont cependant pas réussi à reproduire la formation de ce carbinol. —

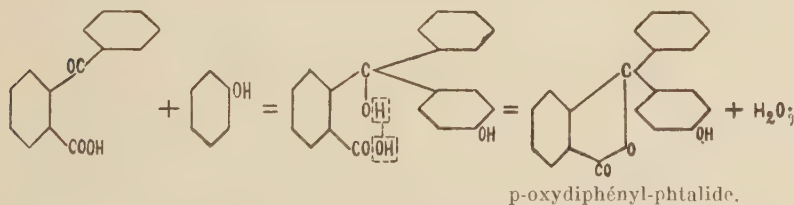
Comme nous l'indiquerons dans la partie expérimentale, il y aurait peut-être lieu d'attribuer également à « l'acétone-résorcine » de Causse [346] (p. 37), que nous avons réussi à transformer en produit « 1+2 — 1 H₂O » (Voir Kroll [457], ou partie exp. p. 435 et 437), la constitution d'un carbinol II. Une pareille figuration exigerait cependant encore de nouvelles preuves. —

Il est probable, en outre, que des produits « 1+1 » prennent naissance par union de l'oxyde de mésityle, ou de certains de ses homologues, avec la résorcine (voir Kroll [457], [464] ou p. 60, 62, 85 et 185). —

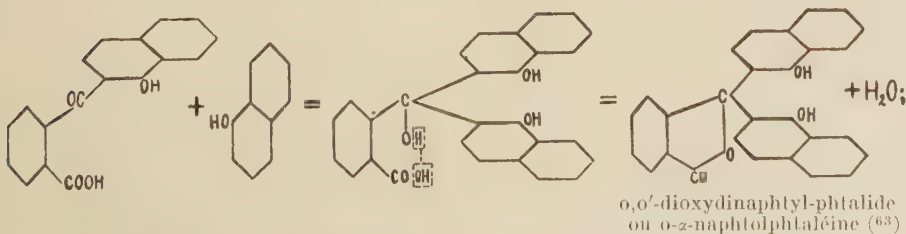
Des corps qui se sont formés également par combinaison de quantités équimoléculaires de cétones et de phénols sont ceux qu'ont obtenus divers auteurs ⁽⁶²⁾ à partir des acides *o*-acylbenzoïques (voir p. 12, alinéa 2°) et de différents phénols ou éthers de phénols (cf. p. 23, alinéa 7°).

La formation de ces corps se traduit, par exemple

1° pour le cas de l'acide *o*-benzoyl-benzoïque et du phénol, par le schéma :



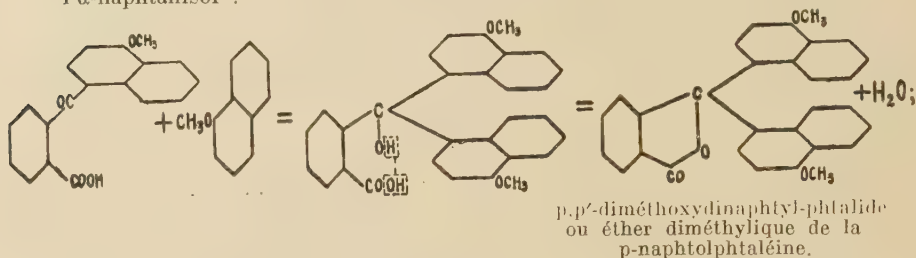
2° pour le cas de l'acide *o*-[oxy-1-naphtoyl-2]-benzoïque et de l' α -naphтол :



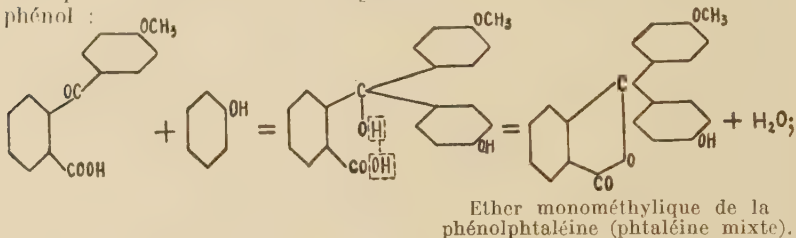
(62) Pechmann. [284], [286]; Nourisson [303]; Bayer et Cie [309]; Cassella [332]; Baeyer [332]; Orndorff et Murray [405]; O. Fischer et König [408]; Schulenburg [448]; Thiel et Müller [449]; Lund [456]; Thiel et Jungfer [470]; Ghatak et Dutt [471]; et d'autres.

(63) Nous passons sous silence le fait que ce corps se transforme facilement,

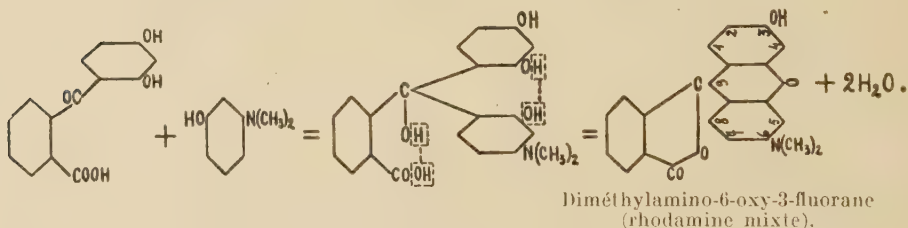
3° pour le cas de l'acide o-[méthoxy-4-naphtoyl-4]-benzoïque et de l' α -naphtanisol :



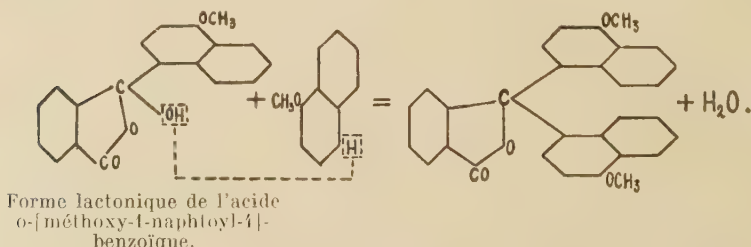
4° pour le cas de l'acide o-[méthoxy-4-benzoyl-4]-benzoïque et du phénol :



5° pour le cas de l'acide o-[dioxy-4,3-benzoyl-4]-benzoïque et du diméthyl-m-aminophénol (voir p. 33, alinéa 2°) :



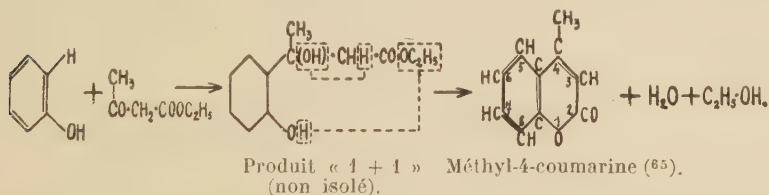
Comme on le voit, le groupe carboxyle prend également part aux réactions. Cependant, Baeyer [352] ainsi que Schulenburg [418] admettent que les acides o-acyl-benzoïques agissent dans leur forme tautomère lactonique, ce qui conduit d'ailleurs aux mêmes résultats. Ainsi par exemple pour le cas 3° :



par perte d'une molécule d'eau, en dérivé du xanthène (α -naphtofluorane), puisque, comme nous l'avons indiqué à la p. 14, nous ne nous occupons pas en principe, dans le présent travail, des phthaléines.

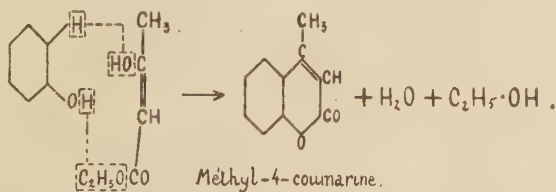
Il importe d'observer que souvent — le cas 2° en est un exemple — le phénol, quoiqu'ayant la position para non occupée, réagit en position ortho (voir p. 68; cf. également p. 26 et 27) et que, parmi d'autres phénols, Baeyer [332] a aussi utilisé le p-crésol (phénol dont la position para est substituée; voir à ce sujet p. 22), qui réagit en position ortho par rapport à l'oxhydryle. Remarquons enfin que la méthode décrite est un excellent moyen pour obtenir des phtaléines symétriques et *asymétriques* et que, dans des cas analogues au 2° ou 3°, c'est-à-dire quand il y a des oxhydryles en position ortho relativement au carbone central, peuvent se former directement des dérivés du fluorane (fluorescéines). —

En 1883, Pechmann en collaboration avec Duisberg [292], et les années suivantes avec d'autres chimistes (64), a combiné, en présence de H₂SO₄ concentré (ou de ZnCl₂), des quantités équimoléculaires de divers phénols et d'éthers-sels d'acides β-cétoniques, comme les éthers éthyliques des acides acétylacétique : CH₃CO—CH₂·CO₂C₂H₅, acétylméthylacétique : CH₃·CO—CH(CH₃)·CO₂C₂H₅, benzoylacétique : C₆H₅CO—CH₂CO₂C₂H₅, etc. (voir p. 10, division A, 7° et p. 11, division B, 3°). Ces réactions ont comme résultat la formation de dérivés de la coumarine (benzo-α-pyrone), ou, éventuellement, de l'oxycoumarine, dans le cas de phénols plurivalents. Exemple :



Pour le cas de la résorcine, il se forme d'une manière analogue la méthyl-4-oxy-7-coumarine.

Comme on le voit, le groupe supplémentaire prend également part à la condensation; on admet cependant, à priori, que les acides β-cétoniques entrent en réaction sous leur forme énolique ce qui conduit du reste au même résultat; ainsi pour le cas précédent :



En modifiant quelque peu les conditions expérimentales (utilisation comme agent de condensation de l'acide sulfurique moins concentré),

(64) Voir entre autres : Pechmann et Cohen [296], [297]; Pechmann [322], [328]; Pechmann et Schaal [329]; Pechmann et Schwarz [330], [331]; Pechmann et Hanke [333]; Pechmann et Graeger [334]; Pechmann et Krafft [335], [336].

(65) Ici, comme plus loin, nous numérotions les positions, dans la formule de la coumarine, de la façon généralement admise depuis plusieurs années.

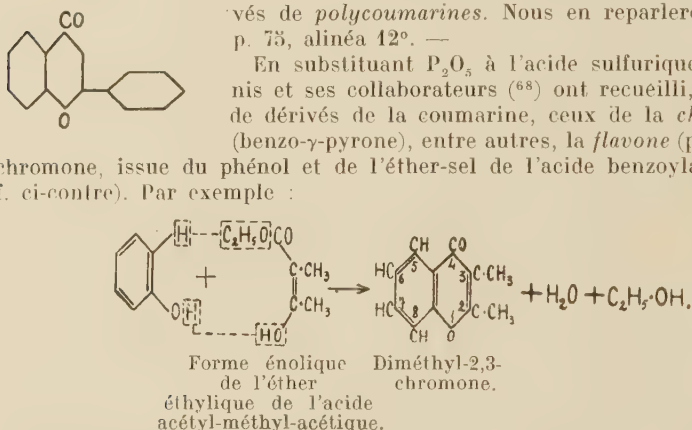
Simonis et ses élèves ⁽⁶⁶⁾ ont obtenu certains de ces dérivés de la coumarine, avec un meilleur rendement, et en ont préparé de nouveaux.

D'autres chimistes ⁽⁶⁷⁾ en ont également obtenu quelques-uns; nous avons indiqué aux p. 10, division A, 7° et p. 11, division B, 3° divers éthers-sels d'acides β -cétoniques utilisés par ces auteurs.

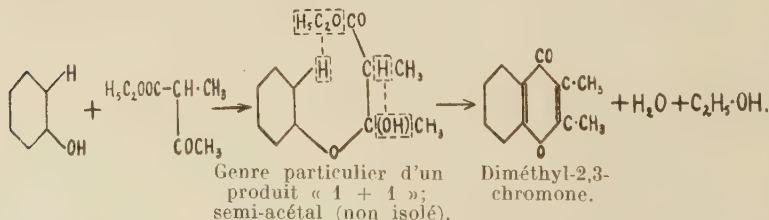
Nous n'entrerons pas ici dans les détails, d'ailleurs très intéressants, concernant cette belle synthèse de dérivés de la coumarine, due à Pechmann et Duisberg, et nous renverrons simplement à la p. 13 où nous en avons donné quelques-uns.

Mentionnons par ailleurs que Hantzsch et Zürcher [307] (voir également A. Müller [423]) ont constaté qu'en combinant, dans des conditions identiques à celles de Pechmann et Duisberg, non pas des quantités équimoléculaires, mais *une* molécule de phénol plurivalent avec *deux* ou bien *trois* molécules d'éther-sel d'un acide β -cétonique on obtient, à côté des dérivés de l'oxycoumarine, des dérivés de *polycoumarines*. Nous en reparlerons à la p. 75, alinéa 12°. —

En substituant P_2O_5 à l'acide sulfurique, Simonis et ses collaborateurs ⁽⁶⁸⁾ ont recueilli, au lieu de dérivés de la coumarine, ceux de la *chromone* (benzo- γ -pyrone), entre autres, la *flavone* (phényl-2-chromone, issue du phénol et de l'éther-sel de l'acide benzoylacétique; f. ci-contre). Par exemple :



Ainsi que dans la formation des coumarines, il ne nous paraît pas absolument nécessaire d'admettre que les éthers-sels des acides β -cétoniques réagissent sous leur forme énolique; le cas précédent, par exemple, peut être interprété comme suit :

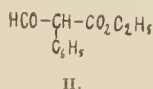
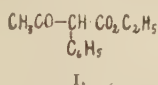


(66) Cf. entre autres Peters et Simonis [362]; Holländer [364]; Harnisch [377]. On peut également se reporter à l'ouvrage de Simonis [403] : « Die Coumarine ».

(67) Tels que Held [317]; Kostanecki et Weber [318]; Biginelli [320]; Bülow [345]; Fries et Klostermann [349]; Bülow et Sprösser [361]; Fries et Lindemann [394a]; E. Fischer et Nouri [406]; A. Müller [423]; Baker [442]; K. G. Naik, R. D. Desai et H. R. Desai [469] (cf. également Baker et Eastwood [473]).

(68) Cf. entre autres Petschek et Simonis [389]; Simonis et Lehmann [390];

Jacobson et Ghosh [396], [398], [399], eux aussi, ont obtenu des dérivés de la chromone en condensant les éthers-sels de divers acides β -cétoniques avec des phénols; suivant les cas, ils ont utilisé H_2SO_4 , HCl , $ZnCl_2$, $SnCl_4$, comme agents de condensation, et ils ont constaté que la formation de chromones (et non de coumarines) dépend surtout de la nature de l'acide β -cétonique : quand le groupe méthylène con-

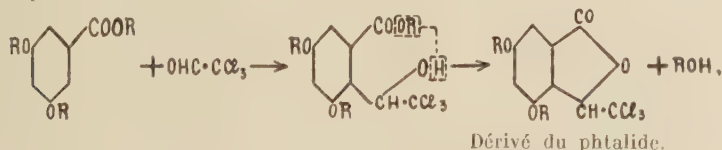


tient un substituant, comme par exemple dans l'éther éthylique de l'acide acétyl-phényl-acétique (I), la réaction conduit le plus souvent aux chromones. —

L'éther-sel d'un acide β -aldéhydrique, à savoir l' α -formyl-phényl-acétate d'éthyle (=éther éthylique de l'acide formyl-phényl-acétique; f. II) réagit avec la résorcine d'une manière tout à fait analogue aux éthers-sels des acides β -cétoniques (quoique d'une manière inverse en ce qui concerne les agents de condensation). La réaction conduit soit à un dérivé de la coumarine (en présence de P_2O_5 ! Baker [442]; cf. également p. 8 et 86, alinéa 6° au sujet d'un résultat obtenu par Weiss et Werksammer [355] sous l'influence d'un agent B, notamment de C_2H_5ONa), soit à celui de la chromone (en présence de $ZnCl_2$! Jacobson et Ghosh [399]). —

En partant, au lieu des éthers-sels d'acides β -cétoniques ou de l'éther-sel de l'acide β -aldéhydrique que nous venons de citer, de leurs nitriles on arrive également aux dérivés de la coumarine (cf. entre autres Bargellini et Forli-Forti [382]; Sonn [411], [412]; Borsche et Niemann [467]) ou de la chromone (Ghosh [402]); nous avons indiqué à la p. 11, division B, 4° divers nitriles d'acides β -cétoniques utilisés. Nous ajouterons simplement que, dans ces réactions, on réussit facilement à isoler des produits intermédiaires azolés. —

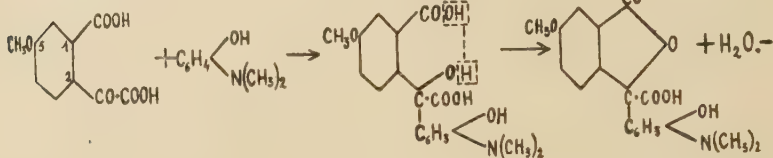
Fritsch [88], en condensant le chloral (hydrate de chloral), en présence de H_2SO_4 , soit avec l'acide *m*-oxybenzoïque (cf. p. 42 à propos d'un résultat obtenu par Chattaway et Calvet [266]) ou son éther-sel, soit avec les éthers-sels des acides *m*-alcoxybenzoïques et des acides sym.-di-alcoxybenzoïques (« alcoxy » : méthoxy ou éthoxy) a obtenu des corps résultant de l'union de quantités équimoléculaires des composants. Exemple :



Comme on le voit, le groupe carboxyle (carbométhoxyle ou carbéthoxyle) est également intervenu dans la réaction.

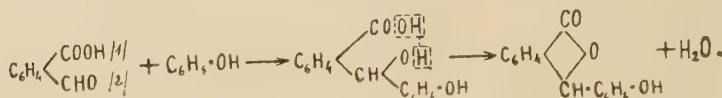
Simonis et Remmert [392]; Mlle Medlewska [404]; Simonis et Herovici [407]; Simonis et Schuhmann [409]; Schönberg [422]; On peut également se reporter à l'ouvrage de Simonis [410] : « Die Chromone ».

De plus, Fritsch [323] a condensé d'une manière analogue un corps cétonique, l'acide [carboxy-1-méthoxy-5-phényl-2]-glyoxylique (acide méthoxy-5-phthalonique) avec le diméthyl-m-aminophénol (voir p. 35, 3°):



Dérivé du phtalide.

Bistrzycki et Oehlert [80], en utilisant comme agent de condensation l'acide sulfurique à 57° B^e (73 %), ont combiné des quantités équimoléculaires d'*o*-acides-aldéhydes, tels que l'acide *o*-phthalaldéhydrique ou l'acide opianique, avec plusieurs phénols. Exemple :



Acide *o*-phthalaldéhydrique.

Oxyphénylphtalide.

Ici, également, le groupe carboxyle a pris part à la réaction. Du reste, les auteurs ont admis, à priori, que, dans les condensations avec les phénols, les *o*-acides-aldéhydes réagissent sous leur forme desmotrope (f. ci-contre) mais, comme ils le constatent plus tard (voir Bistrzycki et Yssel de Schepper [94]), une telle hypothèse n'est pas obligatoire.

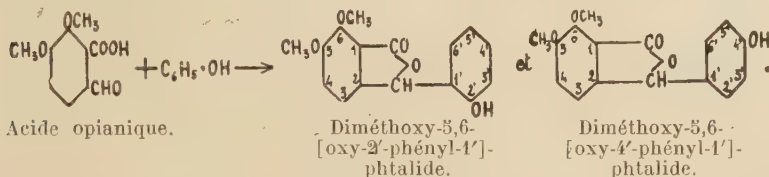
En utilisant de l'acide sulfurique à plus de 57° B^e, les auteurs ont presque toujours recueilli d'autres corps, et d'ailleurs, comme nous l'avons indiqué (p. 29), Liebermann et Seidler [34] ont obtenu un dérivé de l'aurine.

La méthode de Bistrzycki et Oehlert a été appliquée également par plusieurs de ses élèves et d'autres chimistes ⁽⁶⁹⁾ pour obtenir des produits résultant de l'union des *o*-acides-aldéhydes avec divers phénols et éthers de phénols (tels que l'anisole, l'*o*- et le *p*-bromanisole, le *p*-bromo-m-méthylanisole, les éthers triméthyliques de la phloroglucine et de l'oxyhydroquinone).

Brubaker et Adams [254] ont constaté en outre que, suivant les cas, l'addition du reste aldéhydrique au noyau phénolique peut avoir lieu soit en ortho, soit en para relativement à l'oxyhydre, autrement dit, que l'on obtient l'isomère ortho ou l'isomère para, ou bien encore un mé-

(69) Voir entre autres Bistrzycki et Yssel de Schepper [94]; Puntambeker et Adams [248]; Brubaker et Adams [254]; Lund [267]; Széki [273]; cf. également Rodionoff et Mme Fedoroff [233].

lange des deux isomères, qu'il n'est cependant pas toujours facile de séparer. Exemple :



Mentionnons tout de suite que les mêmes auteurs ont constaté, dans plusieurs cas, la présence, dans les mélanges réactionnels, de produits secondaires, à savoir de *dérivés du bis-phtalidyl-phénol*, produits formés par l'union de deux molécules d'acide opianique avec une de phénol ou d'éther de phénol. Nous en reparlerons à la p. 76, alinéa 15°.

Il est intéressant de signaler que Széki [273], en substituant à l'acide opianique son éther méthylique, n'a plus obtenu, avec l'éther triméthylrique de l'oxyhydroquinone, le dérivé du phtalide, mais un produit « 1+2 — 1 H₂O ».

Il importe d'observer que, parmi les aldéhydes, c'est surtout l'aldéhyde formique qui est capable de donner, avec les phénols, des produits « 1+1 » (cf. p. 71). Mais si ces produits « 1+1 » formés en présence des agents B peuvent être généralement isolés, ils ne peuvent l'être qu'assez rarement quand on emploie les agents A. Suivant Pauly et Schanz [218], ceci s'explique, si l'on considère que l'addition de l'aldéhyde se produit, en principe, en position para ou ortho par rapport à l'oxydryle phénolique et que précisément ces deux isomères de phénols-carbinols, devenant le plus souvent instables sous l'influence des agents acides, se polymérisent en produits amorphes. On remarquera que cette observation complète en quelque sorte les considérations de Michael [90], concernant le mécanisme des condensations entre aldéhydes et phénols et en particulier celui des condensations « 2+2 — 2 H₂O » (voir p. 43). Les mêmes auteurs admettent que le carbinol de Schleussner et Voswinkel [207] (voir p. 42), où l'aldéhyde était rentré exceptionnellement en méta, a pu être isolé précisément parce que l'addition a eu lieu en cette position et non en ortho ou en para.

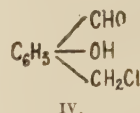
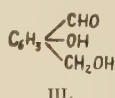
Nous indiquerons encore à la p. 57 un corps de Stoermer et Behn [409] de la forme « 2+2 — 1 H₂O » et à la p. 75, alinéa 14° des produits « 1+1 » obtenus par Pechmann [21], Pechmann et Welsh [22], Fries et Klostermann [440], Goldenzweig [493], Simonis [496], Erzinger [498], Pechmann (et Burton) [345] et A. Müller [423] (produits dans la formation desquels les groupes supplémentaires sont également intervenus).

En plus des composés « 1+1 », « 2+2 — 1 H₂O » et « 2+2 — 2 H₂O » signalés dans ce paragraphe, il existe encore des produits de Hinsberg [271] (voir p. 57), de Zincke et Gaebel [382a] et de Schering-Kahlbaum A. G. et Chemische Fabrik a. A. vormalis Schering [431] (voir p. 79, alinéa 19°; cf. également p. 39 et 80, alinéa 19° relativement à un résultat obtenu par J. Braun [463]), produits qui ont aussi la forme « 2+2 — 2 H₂O » mais dont les édifices moléculaires sont toutefois différents.

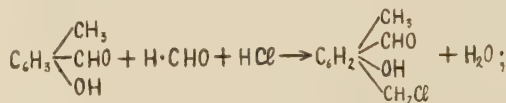
Aux p. 66, 67 et 83 nous mentionnerons encore des combinaisons de Boehringer et Fils [325], [326], [327], de Wallach [8], de Böeseken [246] et de Hinsberg [221], et aux p. 72, alinéa 3° et 78, alinéa 18° quelques autres de Liebermann [11] et de Zulkowsky [23] ainsi que de Liebermann et Lindenbaum [132], de Kahl [89], de Counciler [87] et de Boehm [121]; ces corps s'étant formés à partir de quantités équimoléculaires de composants diffèrent également des produits précités. Cf. en outre § 10, p. 58 à propos des produits « 1 + 1 — 1 H₂O ».

§ 8. — Dérivés halogénés d'alcools-phénols « 1 + 1 », formés par l'entrée en réaction de l'agent utilisé.

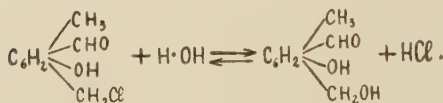
Au cours de la préparation de leurs carbinols « 1 + 1 » (p. 40 et 41), Bayer et Cie [98], [103], [104] de même que Stoermer et Behn [109] ont isolé des composés chlorés intermédiaires qui, traités par l'eau,



donnaient les carbinols correspondants. Par exemple, en partant du phénol I (aldéhyde o-homosalicylique) et du formaldéhyde, Stoermer et Behn ont obtenu :



Composé chloré

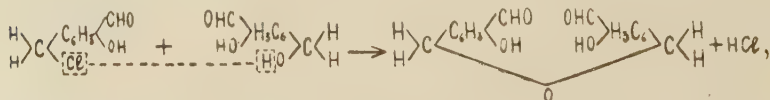


Carbinol

(alcool-phénol) « 1 + 1 ».

Par action de HCl alcoolique sur le carbinol, il se formait, inversement, le composé chloré.

Il est intéressant de noter que ces auteurs obtiennent à partir du phénol II (aldéhyde salicylique) et du formaldéhyde, en plus du carbinol III, non pas le composé intermédiaire chloré IV, mais un autre corps résineux dont ils n'ont pas déterminé avec certitude la constitution. Ils supposent cependant qu'on peut le considérer comme un produit résultant de l'union d'une molécule du produit intermédiaire chloré et d'une molécule du carbinol, à savoir :



car il est facile d'obtenir le composé chloré. en traitant ce corps par HCl alcoolique.

Comme on le voit, la formule ci-dessus représente un produit « 2+2 — 1 H₂O »; elle est tout à fait semblable à l'une des deux formules prévues, quoique non fermement établies par Dianine [313] pour son produit intermédiaire provenant de l'acétone et du phénol (p. 48). —

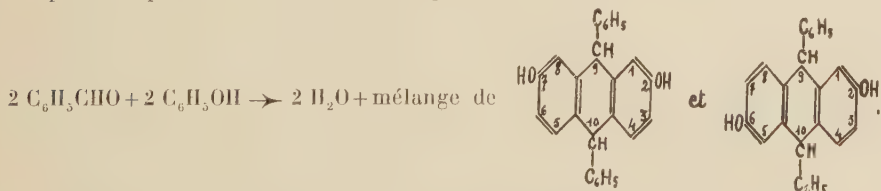
Chattaway et Calvet [268] ont également obtenu quelques dérivés chlorés d'alcools-phénols « 1+1 », analogues à ceux de Stoermer et Behn, notamment, à partir du chloral et de l'acide anisique ou du p-nitroanisol. —

Pour terminer ce paragraphe, mentionnons encore un fait qui ne nous semble pas sans intérêt.

Dianine [313], en 1891, supposait déjà que, dans les condensations des cétones, ou aldéhydes, avec les phénols, HCl entrainé en réaction, bien qu'il n'eût pas observé la formation de produits intermédiaires chlorés. Claus et Trainer [504] avaient, en effet, montré (outre leurs études sur l'acétal aromatique obtenu par eux; voir p. 36) que, dans la production des acétals ordinaires, à partir des *alcools* et des aldéhydes, l'acide chlorhydrique servant d'agent de condensation prenait également part à la réaction. C'est en s'appuyant vraisemblablement sur cette considération que Dianine, qui admettait (voir p. 39) que, dans les condensations entre phénols et aldéhydes ou cétones, des acétals aromatiques prenaient naissance comme produits intermédiaires, était d'avis que, par analogie avec la formation des acétals ordinaires, l'acide chlorhydrique devait encore entrer en réaction.

§ 9. — Produits « 2+2 — 2 H₂O » dérivés du diphenyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène (?).

Hinsberg [271] a réussi à donner une telle orientation à la réaction entre certains aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde et p-nitrobenzaldéhyde) et le phénol ou le p-crésol qu'au lieu d'un corps « 1+2 — 1 H₂O » (obtenu — notons-le pour mémoire — par Roussanoff [43]) elle lui a fourni des produits « 2+2 — 2 H₂O » dérivés du diphenyldihydroanthracène (l'auteur reconnaît que l'exactitude de son interprétation n'est cependant pas encore suffisamment prouvée). Ainsi :



Bien que ses conditions expérimentales (tubes clos; 100°; grande quantité de HCl concentré et de CH₃COOH) diffèrent notablement de celles de Michael (voir p. 43 et suivantes) pour des réactions analogues ou identiques, en particulier celle entre le benzaldéhyde et le phénol (Michael et Ryder [28]; Michael [90]), les composants se sont combinés dans la même proportion (« 2+2 — 2 H₂O »). Cependant le corps obtenu par Michael n'est sans doute pas identique à celui préparé par Hinsberg. Il est difficile toutefois de l'affirmer avec rigueur car il ne faut pas oublier que Michael ne présentait nullement ses formules développées

comme certaines, mais seulement comme probables (p. 46); Fabre [246], il est vrai, a constaté plus tard l'exactitude des formules de Michael (p. 46).

Il se trouve que Michael n'indique, pour le corps qu'il a obtenu précisément à partir du benzaldéhyde et du phénol, qu'extrêmement peu de données, et on ne peut, dès lors, comparer son produit avec celui de Hinsberg. Toutefois, il est étonnant que ce dernier auteur n'ait même pas mentionné les travaux de Michael.

§ 10. — Combinaisons « 1+1 — 1 H₂O » :

produits dont ni la constitution, ni la forme « 1+1 — 1 H₂O » ne sont suffisamment prouvées;

produits « 1+1 — 1 H₂O » dérivés de la fuchsone;

produits « 1+1 — 1 H₂O » non saturés.

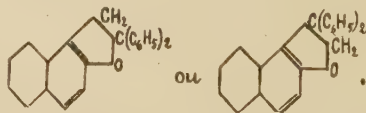
Dankwort [166], qui a obtenu des produits résultant de la combinaison de quantités équimoléculaires d'aldéhydes (aromatiques) et de phénols, leur attribue la forme « 1+1 — 1 H₂O ». Il ne donne toutefois que des formules globales.

Remarquons que les arguments de l'auteur pour la justification de la forme « 1+1 — 1 H₂O » sont insuffisants car on pourrait aussi bien, en se basant sur les analyses et les déterminations des poids moléculaires effectuées par lui, représenter ses produits par le symbole « 1+1 » par exemple, qui n'est pas moins vraisemblable et l'est peut-être même davantage.

Cette même forme « 1+1 — 1 H₂O » qu'attribuent Clowes (et Tollens) [97] ainsi que Goodwin et Tollens [131] (cf. également Späth et Quietensky [256]) aux produits obtenus à partir du formaldéhyde, ou du furfural, et de la phloroglucine et pour lesquels ils ne donnent, eux aussi, que des formules brutes, n'est pas davantage justifiée.

Ceci concerne encore les prétendus acétals « 1+1 — 1 H₂O » de Causse [79] et de Wittenberg [289], provenant de l'acétaldéhyde, ou de l'acétone, et du pyrogallol (voir p. 37 et 38).

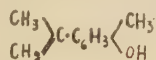
Enfin, Buttenberg [70], ayant obtenu, à partir de l'aldéhyde diphenylacétique et du phénol ou du thymol, des combinaisons « 1+2 — 1 H₂O », affirme avoir recueilli en condensant, dans des conditions expérimentales identiques, ce même aldéhyde avec le β -naphтол, au lieu d'un composé « 1+2 — 1 H₂O », éventuellement d'un dérivé du xanthène « 1+2 — 2 H₂O », une combinaison cristalline « 1+1 — 1 H₂O », insoluble dans les alcalis, donc ne possédant plus d'oxyhydroyles. En ne se basant que sur des analyses et une détermination de poids moléculaire, l'auteur attribue à ce composé une des formules ci-contre.



Ces formules nous semblent peu probables, surtout à cause de la difficulté d'expliquer l'élimination de la molécule d'eau. En outre, il est bizarre que, dans ce cas, le β -naphтол réagisse d'une manière tout à fait particulière.

Nous ne ferons que signaler, dans ce paragraphe, les dérivés de la fuchsonne, par exemple de la tétraméthylldiamino-naphtofuchsonne. Ces dérivés, répondent également au symbole « 1+1 — 1 H₂O » et nous les avons déjà mentionnés à la p. 30. Nous ne connaissons pas de corps qui se seraient formés d'une manière analogue à partir d'un phénol et d'un aldéhyde (au lieu d'une cétone).

J. Braun [274], [463], en 1929, a également obtenu à partir de cétones (*cyclaniques* et *grasses*) ou d'aldéhydes (*homologues du formaldéhyde*) et de certains phénols (monovalents), à côté des corps « 1 + 2 — 1 H₂O », des produits « 1 + 1 — 1 H₂O ». Ces produits ont cependant un caractère tout à fait différent des composés de la même forme déjà vus. Ce sont notamment des combinaisons non saturées se formant par déshydratation (1 H₂O) du produit « 1+1 » de la



I.



II.

phase intermédiaire des condensations « 1+2 — 1 H₂O ». Exemple : isopropénylcrésol (I) provenant du produit d'addition « 1+1 » (I, II; non isolé) de l'acétone au m-crésol ⁽⁷⁰⁾.

Mentionnons, à cet endroit, que, par décomposition sous l'effet de la chaleur ou par hydrolyse du produit réactionnel « 1+2 — 1 H₂O » de l'acétone et du phénol, J. Braun a obtenu, entre autres, le dimère du p-isopropénylphénol : [CH₃.C(=CH₂).C₆H₄OH]₂, possédant encore le caractère phénolique, mais n'ayant plus celui d'une substance non saturée (les deux molécules en se combinant entraînent la disparition des doubles liaisons).

Ces résultats extrêmement intéressants ainsi que plusieurs autres détails du travail de J. Braun jettent une lumière nouvelle sur le mécanisme des condensations « 1+2 — 1 H₂O ». Nous ne nous étendrons cependant pas plus longuement, dans le présent exposé, sur ces considérations (mentionnées brièvement encore à la p. 80, alinéa 19° et dans la partie expérimentale, p. 130), puisque nous nous proposons d'en faire, par ailleurs, une étude spéciale.

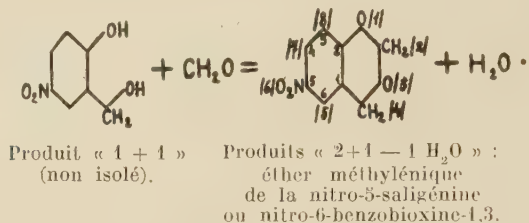
§ 11. — Acétals cycliques « 2+1 — 1 H₂O » ou dérivés de la benzodioxine-1,3.

Autres produits de la forme « 2+1 — 1 H₂O ».

En modifiant quelque peu les conditions expérimentales qu'ils utilisèrent pour obtenir, en présence des agents A (H₂SO₄), des produits « 1+2 — 1 H₂O », Borsche et Berkhout [124] (cf. également Chatta-

(70) Il nous semble justifié d'appeler le produit I, « pseudoallylcrésol » (éventuellement « pseudopropénylcrésol »), les trois formes isomériques du résidu propényle étant : l'allyle CH₂=CH—CH₂—, l'isoallyle CH₃—CH=CH—, et le pseudoallyle $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \gg \text{C}—$.

way et Calvet [269]) ont recueilli, au lieu de ceux-ci, plusieurs corps de la forme « 2+1 — 1 H₂O », provenant du formaldéhyde et des p-nitrophénols. Les auteurs supposent qu'il se forme en premier lieu des produits d'addition « 1+1 » (qu'ils n'ont cependant pas isolés) et que ces produits se combinent ensuite avec la deuxième molécule du formaldéhyde, pour donner les corps « 2+1 — 1 H₂O » qu'on peut considérer comme des acétals cycliques. Exemple :



De plus, les auteurs constatent que de pareils produits ne se forment que si le groupe NO₂ (et lui seul) est présent en para dans la molécule du phénol, et si les groupes supplémentaires qui peuvent se trouver avec lui dans le noyau occupent certaines positions déterminées.

A partir de l' α -nitro- α -naphtol, les auteurs ont pu isoler, à côté du produit « 2+1 — 1 H₂O », le corps « 1+2 — 1 H₂O ».

Sur la formation des produits « 2+1 — 1 H₂O » (également en présence de H₂SO₄) il existe encore des travaux de Chattaway et ses collaborateurs⁽⁷¹⁾. Ces chimistes obtiennent des corps tout à fait analogues à ceux de Borsche et Berkhout, à partir du chloral ou de l'aldéhyde dichloracétique et des phénols p-substitués (non seulement par NO₂, mais aussi par NH₂ ou COOH). De même chez ces auteurs, les groupes supplémentaires éventuels, dans le phénol, ne doivent occuper que certaines positions.

Il est intéressant de noter que les produits « 2+1 — 1 H₂O » que leur a fournis la combinaison du phénol (non substitué) avec le chloral ou avec l'aldéhyde dichloracétique (alcoolate de cet aldéhyde) contiennent un groupe sulfonique provenant de l'agent de condensation.

Enfin, avant de terminer ce paragraphe, il convient de mentionner ce qui suit : Ainsi que nous l'avons déjà signalé antérieurement (voir Kroll [437], [464] ou p. 49, 62, 83 et 183 du présent travail), dans certaines conditions expérimentales particulières, l'acétone ou quelques-uns de ses homologues, combinés avec la résorcine en présence de HCl, nous ont fourni des produits pour lesquels nous admettons la constitution suivante (dans le cas de la résorcine et de l'acétone par exemple) : (CH₃)₂C=CH-C(OH)(CH₃)₂-C₆H₃(OH)₂. Cette formule répond au méthyl-[dioxo-2,4-phényl-1]-[diméthyl-2'2'-vinyl]-carbinol, issu d'une molécule d'oxyde de mésityle (CH₃)₂C=CH-CO-CH₃ (qui se formerait en premier lieu à partir de deux molécules d'acétone) et d'une molécule de résorcine. Mais d'autre part, elle répond aussi à un corps

(71) Chattaway [231]; Chattaway et Calvet-Prats [249]; Chattaway et Calvet [266], [268]; Chattaway et Morris [233], [270].

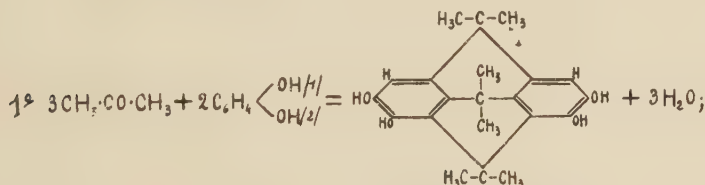
« 2+1 — 1 H₂O »; où « 2 » représente deux molécules d'acétone. Comme on le voit, bien que la forme « 2+1 — 1 H₂O » soit la même, la structure de nos produits réactionnels différerait cependant de celle des acétals cycliques précités.

§ 12. — Combinaisons « 3+2 — 3 H₂O » :

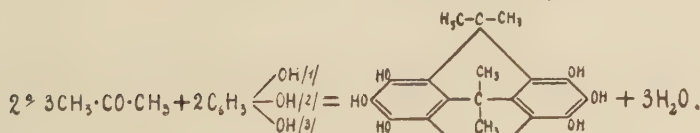
produits « 3+2 — 3 H₂O » (de Fabinyi et Széki);

produit « 3+2 — 3 H₂O » (de Széki), ou dérivé de l'isophorone.

Fabinyi et Széki [346], [347], en condensant en présence de HCl l'acétone, la méthyléthylcétone ou la diéthylcétone avec la pyrocatechine ou avec le pyrogallol, ont obtenu des corps de la forme « 3+2 — 3 H₂O ». Par exemple :



Produit « 3+2-3H₂O ».



Produit « 3+2-3H₂O ».

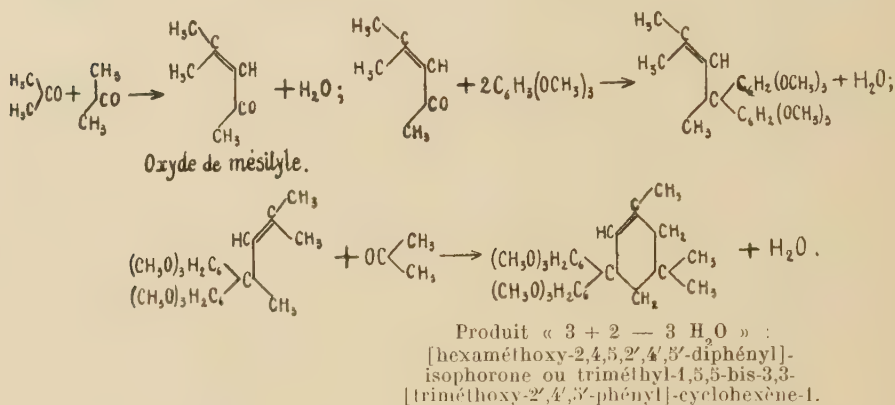
Le fait de la formation, à partir des cétones et des phénols plurivalents, de produits « 3+2 — 3 H₂O » est digne d'attention; on verra d'ailleurs, dans la partie expérimentale (p. 105), que la condensation d'un phénol divalent, la résorcine, avec l'acétone nous a fourni, dans des conditions assez voisines de celles de Fabinyi et Széki, un produit « 1+2 — 1 H₂O », c'est-à-dire d'une forme différente.

Plus tard, Széki [421], en condensant, sous l'influence de H₂SO₄, l'acétone avec l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone, a obtenu un dérivé de l'isophorone. (En présence de HCl, l'auteur [378] avait obtenu un résultat négatif). Il admet que la réaction s'effectue de telle sorte qu'il se forme en premier lieu

soit un produit « 1+2 — 1 H₂O » qui se combine ensuite avec deux nouvelles molécules d'acétone,

soit l'oxyde de mésityle (résultant d'une condensation entre deux molécules d'acétone) qui fournit alors, par union avec deux molécules de l'éther phénolique, un produit « 1+2 — 1 H₂O » (« 1 » représentant ici l'oxyde de mésityle) réagissant à son tour avec une troisième molé-

cule d'acétone. Ainsi, en admettant le dernier schéma de réaction, nous aurions :



Ce produit, remarquons-le, a la même forme « 3 + 2 — 3 H₂O » que les corps mentionnés plus haut. Son édifice moléculaire est cependant tout à fait différent.

Cf. d'autre part : p. 84, alinéa e, relativement aux produits de la même forme, obtenus par Niederl [460] et Niederl et Casty [462]; p. 60, 83 et 185, relativement à certains de nos produits réactionnels de l'acétone, ou de ses homologues, avec la résorcine, que nous supposons être des combinaisons de la résorcine avec l'oxyde de mésityle, voire avec ses homologues, formés en premier lieu; enfin, p. 85, alinéa f, concernant les condensations de l'oxyde de mésityle avec des monoxybenzènes, effectuées par Niederl [463].

§ 13. — Conclusions relatives aux réactions ayant lieu sous l'influence des agents acides.

Essai d'interprétation des condensations « 1 + 2 — 1 H₂O » comme se produisant en cinq ou, éventuellement, sept phases successives.

Formation de semi-acétals aromatiques (phénoliques).

Etant données toutes les considérations précédentes et en particulier celles ayant trait aux théories ou aux résultats pratiques de :

1° Baeyer, Böttlinger, Michael, Dianine, Bayer et Cie, Stoermer et Behn, relatifs aux produits d'addition « 1 + 1 » (§ 7, p. 40);

2° Claisen, Dianine, se rapportant aux acétals « 1 + 2 — 1 H₂O » (§ 6, p. 36);

3° Bayer et Cie, Stoermer et Behn, Dianine, relatifs aux dérivés chlorés d'alcools-phénols « 1 + 1 » (§ 8, p. 56);

4° Baeyer, Böttlinger, Michael, Claisen, Dianine, relatifs aux produits de condensation « 1 + 2 — 1 H₂O » (§ 2, p. 49, § 6, p. 36 et § 7, p. 40);

5° Tollens, concernant l'aptitude du formaldéhyde à réagir parfois comme un glycol (cf. p. 48 et 71);

6° Kroll, concernant le fait que la condensation entre l'acétone et la résorcine donne naissance à plusieurs produits réactionnels (Kroll [437], [464] ou partie expérimentale, p. 134),

on peut affirmer d'une façon générale que les condensations « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » s'effectuent en plusieurs phases; il est possible d'isoler parfois d'ailleurs divers produits intermédiaires. Suivant les conditions expérimentales appliquées, quelques-unes de ces phases peuvent dans certains cas, ne pas exister. Les facteurs susceptibles d'influer sur le nombre des phases par lesquelles passent les réactions sont précisément :

1° *Le caractère du phénol et de l'aldéhyde ou de la cétone utilisés* (certains réagissent plus facilement que d'autres). — En ce qui concerne en particulier le formaldéhyde, cf. p. 71. D'autre part, cf. Danckworff [466] qui a montré que, *toutes choses égales d'ailleurs*, si, avec divers aldéhydes, certains phénols se combinent dans le rapport de 1 à 1, il en est qui donnent directement des produits « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ »; nous passons sous silence le fait que l'auteur, comme il est mentionné à la p. 58, considère les réactions « $1+1$ » ou, éventuellement, les réactions « $2+2-2\text{ H}_2\text{O}$ », comme étant de la forme « $1+1-1\text{ H}_2\text{O}$ », car ici, seul nous importe le fait que les aldéhydes se soient combinés aux phénols en quantités équimoléculaires.

Nierenstein et Webster [453] démontrent que, *toutes choses égales d'ailleurs*, l'aptitude de divers phénols ne renfermant pas de groupe carboxyle à engendrer, avec le formaldéhyde, des produits de condensation « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » est plus grande que celle des phénols contenant ce groupe.

Voir également les considérations de Michael (p. 47).

2° *Les quantités de composants mis en réaction.* — Il est préférable, sans que cela soit toujours indispensable, de prendre, pour les réactions « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ », deux molécules (ou plus) de phénol pour une molécule d'aldéhyde ou de cétone, et une seule pour les réactions « $1+1$ », voire « $2+2-2\text{ H}_2\text{O}$ ». Cf. par exemple l'obtention du produit intermédiaire de Dianine [343] à partir de l'acétone et du phénol (p. 48) ainsi que celle du diméthyl-dirésorcinéméthane et des produits intermédiaires (Kroll [437] ou partie expérimentale, p. 134).

Voir aussi l'obtention des dérivés de l'aurine (p. 32) ainsi que la formation des dérivés de la coumarine et des polycoumarines (p. 52 et 75, alinéa 12°); *toutes choses égales d'ailleurs*, on obtient ces dérivés de la coumarine en combinant une molécule de phénol avec une molécule d'éther d'acide β -cétonique, et les dérivés des polycoumarines, en utilisant deux, voire trois molécules de cet éther.

Voir également l'obtention, par Hinsberg [247], des corps « $1+1$ » et « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » à partir de l'aminoacétal et de l'éther triméthyl-lique du pyrogallol (p. 42); *toutes choses égales d'ailleurs*, on obtient le premier par union de quantités équimoléculaires des composants, le second, en prenant les composants dans le rapport de 1 à 2.

Voir enfin l'obtention, par Brubaker et Adams [254], des dérivés du bis-phthalidyl-phénol (p. 55 et 76, alinéa 15°).

3° *La température à laquelle s'effectue la réaction, la pression sous laquelle elle a lieu, et la durée de cette réaction elle-même.* — Danck-

wortt [166] a montré que la bromovanilline se combine avec la pyrocatechine ou la phloroglucine, à froid, dans le rapport de 1 à 1. *Toutes choses égales d'ailleurs*, mais à chaud, elle donne, par contre, un produit « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ ». Tout comme à la p. 63, nous ne tenons pas compte du fait que l'auteur considère les réactions « $1+1$ » ou, éventuellement, « $2+2-2\text{ H}_2\text{O}$ », comme étant de la forme de « $1+1-1\text{ H}_2\text{O}$ ».

Nous montrerons dans la partie expérimentale (p. 135) que, *toutes choses égales d'ailleurs*, lorsque l'acétone se combine avec la résorcine, elle donne, après un certain temps, « l'acétone-résorcine », puis, si on continue la réaction, le diméthyl-dirésorcineméthane; d'autre part, en travaillant *dans les mêmes conditions*, mais cette fois-ci à l'air libre et non plus en vase clos (c'est-à-dire sous pression), on ne peut plus recueillir le diméthyl-dirésorcineméthane.

Hinsberg [217] (p. 42) a constaté que, *toutes choses égales d'ailleurs*, une molécule de pyrocatechine combinée à une molécule de méthylaminoacétal donne, à l'air libre, un mélange de produits « $1+1$ » et « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ », par contre, en vase clos et à 100° , il se forme uniquement le produit « $1+1$ ».

Cf. aussi p. 79, alinéa 19°.

4° *La quantité de l'agent de condensation.* — Voir à ce sujet par exemple les considérations de Michael (p. 44 et suivantes). En outre :

Dianine [313] a montré que, *toutes choses égales d'ailleurs*, les réactions entre diverses cétones et le phénol tendent à donner d'autant plus facilement des produits de condensation « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ » que la quantité de l'agent de condensation utilisée est plus grande.

Bischoff et Fröhlich (et Goldblatt) [150], dans le même ordre d'idées, ont montré d'une façon très nette qu'en utilisant le formaldéhyde et la pyrocatechine on obtient une résine qui durcit dans un espace de temps variant avec la quantité de l'agent de condensation.

5° *La nature et la force de cet agent.* — Par exemple l'acide sulfurique est un agent de condensation beaucoup plus énergique que l'acide chlorhydrique; SnCl_4 l'est plus que ZnCl_2 . Voir également les considérations de Michael (p. 47).

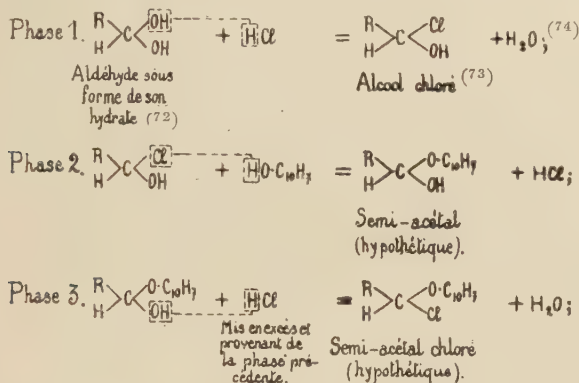
Plus l'agent de condensation employé est fort, moins la probabilité d'isoler des produits intermédiaires est grande (à partir des mêmes composants et dans les mêmes conditions expérimentales, bien entendu).

Petschek et Simonis [389], en substituant P_2O_5 à l'acide sulfurique, ont obtenu, au lieu de dérivés de la coumarine, des dérivés de la chromone (p. 52).

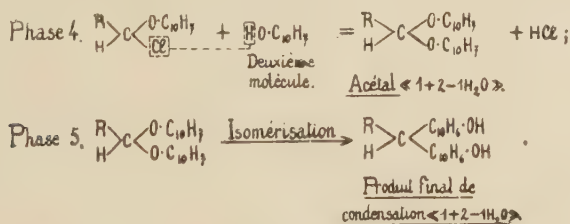
Il résulte du travail de Bistrzycki et Oehlert [80] que l'acide sulfurique à 66° B° conduit à d'autres produits de condensation entre o-acides-aldéhydes et phénols que celui à 57° B° (cf. p. 54, ainsi que Liebermann et Seidler [34], p. 29). De même Brubaker et Adams [254] ont constaté que l'acide sulfurique à 95 % favorise davantage la formation de dérivés du bis-phthalidyl-phénol, comme produits secondaires, dans les condensations des o-acides-aldéhydes avec les phénols, que ne le fait le même acide à 73 % (p. 55 et 76, alinéa 15°).

Raisonnant d'une manière *purement théorique*, on peut alors imaginer que, dans les condensations « $1+2-1\text{ H}_2\text{O}$ », qui utilisent par

exemple le naphтол en présence de HCl, la réaction passe par les phases suivantes :



D'après le cas, la condensation est susceptible de se terminer de deux façons : Ou bien on a la suite :



(72) On ne peut pas, à vrai dire, représenter un aldéhyde sous forme de glycol sauf dans quelques cas, par exemple pour le formaldéhyde (cf. p. 48 et 71) ou le chloral (hydrate de chloral). Toutefois, même en admettant que l'aldéhyde (éventuellement la cétone) réagisse sous sa forme propre et non comme un glycol, on peut supposer, dans cette première phase, qu'il se

produit une simple addition de HCl : $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ H \end{array} > CO + HCl = \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ H \end{array} > C < \begin{array}{c} Cl \\ OH \end{array}$ (Dianine [313]; cf. également p. 57).

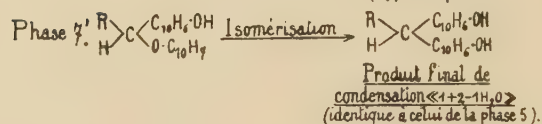
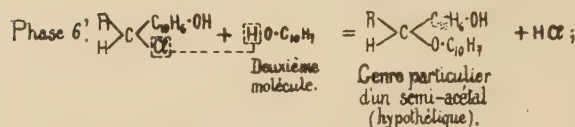
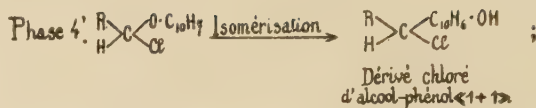
(73) Il est probable que souvent un tel alcool halogéné se forme effectivement, puisque Bayer et Cie [98], [103], [104] (voir p. 41 et 56, en partant soit du formaldéhyde, soit directement de ces alcools (par exemple de l'alcool chlorométhylque) ont recueilli des produits des phases suivantes.

(74) La réaction représentant cette première phase, ainsi d'ailleurs que les réactions des phases suivantes, établies ici pour les aldéhydes, restent valables pour les cétones, à condition d'y remplacer le groupe I par le groupe II.



Pour le formaldéhyde, le radical R est à remplacer par un simple atome d'hydrogène (groupe III).

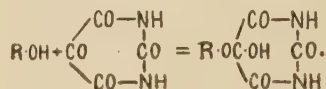
On bien on a :



Dans toutes les phases précédentes, nous appelons produits hypothétiques, les composés dont la formation, dans les réactions « 1 + 2 — 1H₂O », n'a pas été jusqu'à présent mise en évidence d'une manière absolue; remarquons cependant que Baekeland et Bender [224], [424] prétendent avoir isolé des semi-acétals (tous résineux) analogues à celui de la phase 6', en partant (en présence de HCl) par exemple du phénol et de l'acétone ou des aldéhydes butyrique, benzoïque ou acétique.

Il est également possible que la constitution du composé de Hinsberg [221] (voir p. 83), résultant de l'union du chloral avec le p-acétamino-phénol, corresponde à celle d'un semi-acétal analogue à celui de la phase 2.

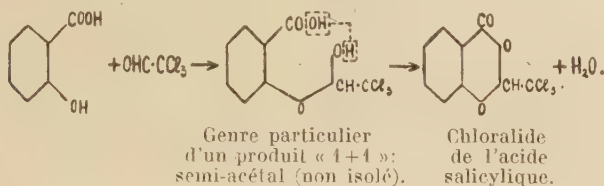
Des corps qui correspondraient de même à celui de la phase 2 seraient ceux qu'ont obtenus Boehringer et Fils [325], [326], [327] (en présence d'agents A, ou sans leur utilisation) à partir de l'alloxane et de différents phénols, tels que le phénol ordinaire, le m- et le p-crésol, le gaïacol, la pyrocatechine, la résorcine, l'hydroquinone, l'orcine, le pyrogallol, la phloroglucine, l'α-naphtol (dont quelques-uns substitués en para; voir à ce propos, p. 22, alinéa 5°). Leur formation aurait lieu suivant le schéma général :



Mais il n'est pas toujours prudent de se baser sur des données concernant la constitution de produits décrits dans des brevets, et il nous semble qu'on ne peut pas affirmer avec certitude qu'il s'agit réellement de semi-acétals. Rappelons, pour mémoire, que Széki [421] (p. 43), en condensant l'alloxane avec l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone, a obtenu le corps « 1 + 1 » correspondant à celui de la phase 5'. Il importe également d'ajouter que, dans le cas de phénols plurivalents,

Boehringer et Fils [327] ont aussi isolé des combinaisons dans lesquelles deux, ou même trois molécules d'alloxane s'étaient unies à une seule de phénol; nous en reparlerons à la p. 77, alinéa 17°.

Mentionnons encore le travail de Wallach [8] (cf. également Böeseken [246]), dans lequel il a obtenu le chloralide de l'acide salicylique par union du chloral (hydrate de chloral) avec l'acide o-oxybenzoïque (en l'absence d'agent de condensation). Il y a tout lieu d'admettre que la réaction s'effectue de la manière suivante :



Il prendrait donc naissance, tout d'abord, un semi-acétal qui subirait ensuite une transformation causée par la présence du carboxyle. Ce résultat de Wallach et de Böeseken nous semble particulièrement intéressant, vu la faculté des acides oxybenzoïques de donner, d'autre part, avec le chloral (en présence de H_2SO_4 , il est vrai) des carbinols « 1 + 1 » ou des dérivés correspondants du phthalide (cf. p. 42, 43, 53, au sujet des travaux de Chattaway et Calvet [266], [268]; Fritsch [88]; Schleussner et Voswinkel [207]).

Relativement aux semi-acétals qui correspondent à la phase 2, voir en outre les données se rapportant aux chromones (p. 52), aux chromanols (p. 85, alinéa f) et aux condensations effectuées en présence d'un agent B (KCN) par Bucherer et Grolée [141], [350] (p. 89).

Quant aux dérivés chlorés de carbinols « 1+1 » correspondant à la phase 4', aux carbinols de la phase 3' et aux acétals de la phase 4, on a pu les isoler dans bien des cas (§ 8, p. 36, § 7, p. 40 et § 6, p. 36). —

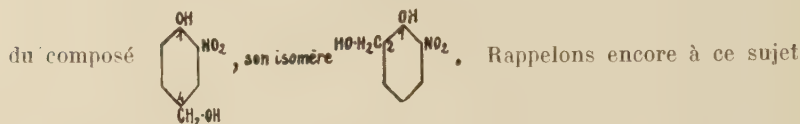
Nous n'avons pas tenu compte du fait que, dans l'isomérisation de la phase 4', le groupe I, et par conséquent le groupe II de la phase 3'.



peuvent occuper, théoriquement, différentes positions dans le noyau; de cela pourraient résulter des produits finaux « 1+2 — 1 H_2O » différents. Mais pratiquement, sauf quelques exceptions (voir p. 21), dans la formation des produits « 1+2 — 1 H_2O », on recueille uniquement celui dont les oxhydrides sont en para avec le carbone central.

Il est néanmoins probable que des produits intermédiaires isomères, correspondant à la phase 4' (éventuellement à la phase 3') prennent naissance pendant la réaction. En effet, comme nous le verrons plus loin (p. 87) lors de la formation des produits « 1+1 » en utilisant, il est vrai, les agents B et non les agents A, on peut mettre en évidence deux alcools-phénols isomères ortho et para, et cela dans la plupart des cas. D'autre part, et bien qu'ils n'aient pu le certifier, Stoermer et Behn [109] (p. 41) pensaient avoir obtenu, par union du formal-

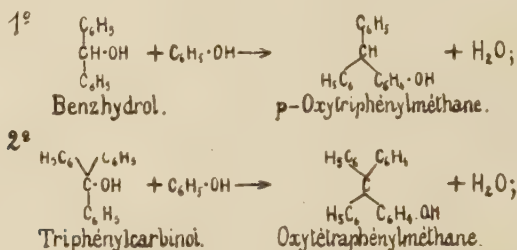
déhyde et de l'o-nitrophénol en présence d'acide chlorhydrique, à côté



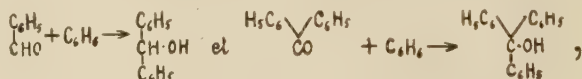
le résultat de Hinsberg [217] (cf. note ⁽⁵⁵⁾ à la p. 42) concernant une addition qui a peut-être eu lieu en ortho et non en para, et celui de Schleussner et Voswinkel [207] (p. 42) relatif à une aldolisation en méta, et non en para ou en ortho. Cf. en outre p. 79, alinéa 19°.

On doit faire abstraction ici des corps « 1+1 » obtenus au moyen des agents A à partir des acides o-acyl-benzoïques ou o-phthaldéhydiques, qui eux, fournissent très souvent les isomères ortho et para (cf. p. 51 et 54). Ces derniers cas et des cas semblables doivent être considérés comme particuliers, parce que, entre autres, le groupe supplémentaire (COOH) intervient dans les réactions. —

Il importe d'ajouter qu'il existe de nombreux travaux ⁽⁷⁵⁾ dans lesquels des hydrols (carbinols) du genre du benzhydrol ou du triphénylcarbinol (éventuellement du xanthydrol) ont été condensés avec des phénols pour donner des dérivés du triphényl- ou du tétraphénylméthane; exemples :



on peut imaginer la formation de ces hydrols de la manière suivante :



c'est-à-dire qu'il y a addition d'une molécule de benzène à une molécule de benzaldéhyde ou de benzophénone.

Comme on le voit, la formation, très facile d'ailleurs, de dérivés du triphényl- ou du tétraphénylméthane à partir de quantités équimoléculaires de carbinol « 1 ald. ou cét. + 1 hydrocarb. arom. » et de phénol est tout à fait analogue à celle des produits « 1+2 — 1H₂O » (éventuellement de leurs anhydrides « 1+2 — 2H₂O = dérivés du xanthène) provenant de quantités équimoléculaires de carbinol « 1 ald. ou cét. + 1 phén. » et de phénol.

Relativement aux condensations entre les carbinols « 1 ald.+1 phén. » (obtenus réellement à partir de ces composants) et une deuxième molécule d'un phénol (pouvant différer de celui utilisé dans la forma-

(75) Entre autres, ceux de Bayer et Cie [509]; Baeyer et Villiger [522]; Bistrzycki [523]; Noelting et Saas [534]; Fabre [540]; Széki [542], [547]; Hardy [556]; voir également Choryguine [552], [554].

tion du carbinol); on peut, en plus des quelques cas indiqués aux p. 48 et 49, se reporter, entre autres, aux travaux de Pauly et Schanz [218] et de Pope et Howard [171], [172]. —

Les produits finaux « $1+2-4H_2O$ » peuvent parfois donner, soit leurs anhydrides « $1+2-2H_2O$ » ou dérivés du xanthène (§ 4, p. 17), soit des substances provenant d'une oxydation simultanée par l'agent de condensation, à savoir des dérivés auriniques, des fluorones, des benzéines, des pyronines et des rosamines (§ 5, p. 28). —

Dans les condensations « $2+2-2H_2O$ » et « $2+2-4H_2O$ » (Michael, Baeyer, Dianine; § 7, p. 43 et suivantes), il est évident que les phases 1.2.3.4' et 5' (c'est-à-dire jusqu'au moment où se forme le produit « $1+1$ ») sont également admissibles. Quant à l'élimination ultérieure de l'eau, on peut supposer qu'elle se produit entre deux molécules de carbinol, aussi facilement qu'elle a lieu, par exemple, dans les réactions du glycol méthylénique (cf. p. 48 et 71), surtout si l'on a affaire non à des carbinols, mais à des combinaisons contenant de l'eau quasi de cristallisation (cf. p. 46). D'ailleurs, il se peut qu'en réalité il n'y ait pas, dans certains cas, élimination d'eau, mais de HCl, comme l'ont admis Stoermer et Behn [109] pour leur produit résineux « $2+2-4H_2O$ » (p. 56) : une molécule du composé chloré de la phase 4' se combinant à une molécule de produit « $1+1$ » de la phase 5' avec élimination d'une molécule de HCl.

Remarquons que, pour les cétones, il n'y a pas, à proprement parler, de données sur la formation *précise* de produits « $2+2-2H_2O$ », « $2+2-4H_2O$ » et « $1+1$ » (alcools-phénols) par leur union avec des phénols. C'est ainsi qu'on peut citer :

1° les produits d'addition « $1+1$ » avec l'acide pyruvique et avec ses dérivés bromés, insuffisamment examinés par Böttinger [14], [285] (p. 44);

2° le produit intermédiaire de Dianine [313] provenant de l'acétone et du phénol (p. 48), pour lequel l'auteur supposait simplement qu'on pouvait le considérer comme « $2+2-4H_2O$ » ou « $1+1$ »;

3° le produit intermédiaire « $1+1$ » de Zincke (et Wugk) [359], provenant de l'acétophénone et du phénol (p. 49), dont la formation n'a pu être cependant reproduite;

4° « l'acétone-résorcine » de Causse [316] (p. 37, 49, 133 et 137), à laquelle nous serions enclin à attribuer une constitution de carbinol, qui devrait cependant être encore confirmée par de nouvelles expériences;

5° l'oxydiphénylphtalide et les phtaléines symétriques et asymétriques issus des acides o-acyl-benzoïques et des phénols (p. 49), mais dans la formation desquels a pris part le carboxyle;

6° les dérivés de la coumarine et de la chromone résultant de l'union des éthers-sels ou des nitriles des acides β -cétoniques avec divers phénols (p. 51, 52 et 53), mais dans la formation desquels a encore pris part le groupement supplémentaire et que l'on pourrait aussi bien, du reste, considérer comme des types particuliers appartenant au groupe des produits « $1+1-4H_2O$ » (et non pas « $1+1$ »);

7° le dérivé du phtalide de Fritsch [323], issu de l'acide méthoxy- β -phtalonique et du m-diméthylaminophénol (p. 54), mais dans la formation duquel a toujours pris part le carboxyle;

8° deux produits de Zincke et Gaebel [382a] ainsi que deux autres de

Schering-Kahlbaum A. G. et Chem. Fabrik vormalis Schering [431], qui, provenant tous les quatre du m- ou du p-crésol et de l'acétone et répondant au symbole « $2+2-2\text{H}_2\text{O}$ », ont toutefois des édifices moléculaires différents de ceux des combinaisons susdites de la même forme. Nous en reparlerons à la p. 79, alinéa 19°, où nous tirerons quelques conclusions relatives au mécanisme de la formation de ces produits.

9° le produits de Széki [421], formé à partir de l'alloxane et de l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone (p. 43); ce produit n'est cependant pas un véritable alcool-phénol, puisque au lieu de groupes phénoliques il contient des méthoxyles;

10° Certains de nos produits réactionnels de l'acétone ou de ses homologues avec la résorcine, que nous supposons être des carbinols issus d'une molécule d'oxyde de mésityle (ou de son homologue), formé en premier lieu, et d'une molécule de résorcine (p. 49, 60, 85 et 185); de nouvelles expériences doivent cependant nous confirmer cette opinion. —

Les phases 1,2,3,4',5' peuvent évidemment s'appliquer aussi à la formation des produits non saturés « $1+1-1\text{H}_2\text{O}$ » que réussit à isoler J. Braun [274], [465] (p. 59). Au lieu de passer ensuite à la phase 6°, il s'élimine simplement $1\text{H}_2\text{O}$ (OH carbinolique et H de l'alcoyle).

Ceci concerne également la formation des produits « $1+1-1\text{H}_2\text{O}$ » dérivés de la fuchsone, par exemple la tétraméthyldiamino-naphtofuchsone (p. 30 et 59).

Pour ce qui est des condensations « $2+1-1\text{H}_2\text{O}$ » de Borsche et Berkhout [124] et de Chattaway et ses collaborateurs [231], [249], [266], [268], [269], [253], [270] (§ 41, p. 59), il va de soi que les phases 1,2,3,4' et 5' sont également admissibles, et la façon dont entre ensuite, dans le produit « $1+1$ » ainsi formé, la deuxième molécule d'aldéhyde, pour fournir l'acétal cyclique, est tout à fait claire. —

En ce qui regarde enfin les produits « $3+2-3\text{H}_2\text{O}$ » de Fabinyi et Széki [346], [347] et celui de Széki [421] (§ 12, p. 61) ainsi que les dérivés du diphenyldihydroanthracène « $2+2-2\text{H}_2\text{O}$ » de Hinsberg [271] (§ 9, p. 37), il est difficile de se prononcer avec plus de détails sur le mécanisme des réactions, quoiqu'on puisse imaginer différentes hypothèses. Il est également inutile de chercher à expliquer le mécanisme des condensations fournissant des produits réactionnels dont la constitution n'est pas établie définitivement comme étant de la forme « $1+1-1\text{H}_2\text{O}$ » (p. 58). —

Comme l'indiquent avec raison Michael [90], Liebermann et Lindenbaum [132] ainsi que Danckworlt [166], les généralisations de divers auteurs, tels que Trzcinski [19], Kahl [89] et Choryguine [143], suivant lesquelles des aldéhydes se combinent avec des phénols pour donner, les uns, des produits « $1+2-1\text{H}_2\text{O}$ », d'autres des produits « $2+2-2\text{H}_2\text{O}$ », etc., ne sont évidemment pas fondées, car la marche et le résultat des réactions dépendent toujours des conditions expérimentales et peuvent, par conséquent, différer, suivant ces conditions, pour les mêmes composants.

Il importe d'observer que de tous les aldéhydes qui, mis en réaction avec les phénols, engendrent, sous l'influence des agents A (et aussi, comme nous allons le voir, sous celle des agents B), des substances telles que les combinaisons « $1+1$ » (abstraction faite des produits « $1+1$ » où un groupe supplémentaire aurait pris part à la réaction),

c'est l'aldéhyde formique qui est le plus apte à les donner (cf. p. 55). Le formaldéhyde fournit également des produits « 2+1 — 1H₂O » (acétals cycliques, § 11, p. 59), observés dans des cas relativement rares, en employant d'autres aldéhydes (le chloral par exemple). Ces faits deviennent compréhensibles, si l'on prend en considération que de tous les aldéhydes, c'est précisément le formaldéhyde qui est le plus actif, non seulement vis-à-vis des phénols, mais encore dans la plupart des autres réactions. Mentionnons au sujet de cette activité du formaldéhyde le point de vue de Tollens [507] relatif aux condensations de ce corps avec d'autres aldéhydes ou des cétones, en présence d'agents alcalins : il réagirait sous forme de son hydrate CH₂(OH)₂, le méthylèneglycol, et c'est justement la présence des oxydyles qui permettrait à la condensation de s'effectuer; il s'éliminerait notamment une molécule d'eau fournie par l'un des oxydyles et par l'atome d'hydrogène détaché du second corps mis en œuvre.

Il n'est, bien entendu, pas absolument nécessaire d'admettre cette formation du méthylèneglycol et, comme le font remarquer avec raison Manasse [74] et encore tout récemment Fourneau, Mlle Benoit et Firmenich [337], on peut envisager lesdites condensations, comme de simples aldolisations par transposition d'un atome d'hydrogène.

Toutefois, et si on veut l'admettre, l'opinion de Tollens peut également s'appliquer aux réactions du formaldéhyde avec les phénols. La phase qui donne naissance au produit d'addition (aldolisation) apparaît alors comme une combinaison dans laquelle s'élimine 1H₂O fourni par un groupe OH du glycol et un H du noyau phénolique. Prenons ainsi le cas décrit plus loin (p. 87), à propos des agents B, de la formation d'un alcool-phénol à partir du formaldéhyde et du phénol, réaction effectuée, par exemple, par Manasse [74] :



L'aldéhyde qui suit de plus près le formaldéhyde, en ce qui concerne sa facilité de réaction avec les phénols, est le chloral.

De même que, parmi les aldéhydes, l'aldéhyde formique possède le maximum de capacité réactionnelle, de même c'est la résorcine qui de tous les phénols jouit au plus haut point de cette capacité. C'est pourquoi les données concernant les réactions entre phénols et aldéhydes ou cétones, auxquelles prennent part soit l'un, soit l'autre de ces deux composés extrêmes, ne peuvent être généralisées pour d'autres phénols ou d'autres aldéhydes qu'avec la plus grande réserve.

Le fait que les naphthols sont, parmi tous les phénols, les plus (ou peut-être même les seuls) aptes à fournir des acétals (cf. p. 38), entraîne à une réserve semblable.

§ 14. — Produits de structures diverses. Rectifications apportées par différents auteurs à certains résultats. Produits dont la constitution n'a pas été établie ou l'a été d'une façon insuffisante.

Comme nous l'avons déjà indiqué antérieurement ⁽⁷⁶⁾, divers chimistes ont attribué à leurs produits réactionnels des formes plus ou

(76) Kroll [230].

moins différentes de celles qui ont fait l'objet des précédents paragraphes. Nous allons énumérer ci-dessous plusieurs de ces produits. Pour certains, la figuration adoptée par leurs auteurs semble parfaitement justifiée. Pour d'autres, par contre, il a été nécessaire de modifier la structure primitivement admise.

1° Claisen [31], [32] a prouvé (p. 26 et 39) que la combinaison prenant naissance, dans certaines conditions précisées, par union du benzaldéhyde avec le β -naphtol répond à la formule $C_{27}H_{18}O$ (dérivé du xanthène ou anhydride du produit de condensation « $1+2 - 1H_2O$ ») et que c'est à tort que Trzcinski [19], [20] lui avait assigné la formule $C_{63}H_{46}O_3$.

Par ailleurs, Rogoff [100], [136a] (voir également Fosse [120a]), ayant condensé, au sein de HCl, le β -naphtol avec l'o-, le m- ou le p-oxybenzaldéhyde ou avec la vanilline et obtenu ainsi des dérivés du xanthène « $1+2 - 2H_2O$ », a mis en outre en évidence, dans le cas de l'aldéhyde p-substitué, un produit possédant des propriétés semblables à celles du dérivé xanthénique; ce produit n'a cependant pas été identifié jusqu'à présent. (A propos des condensations des aldéhydes oxybenzoïques avec d'autres phénols cf. alinéa 3° ainsi que p. 31 et 82).

2° Certains produits « $2+2 - 1H_2O$ » de Baeyer [1], [2], [3] ont été interprétés, ainsi que nous l'avons dit (p. 43), par Michael et ses collaborateurs [17], [35], [28] comme étant de la forme « $2+2 - 2H_2O$ ». D'autres cependant ont été considérés par certains chimistes comme des combinaisons « $1+2 - 1H_2O$ ». Ainsi, Caro [36] assigne au produit « $2+2 - 1H_2O$ » de Baeyer, provenant du pyrogallol et du formaldéhyde, la forme « $1+2 - 1H_2O$ »; il attribue cette même forme « $1+2 - 1H_2O$ » au produit « $2+2 - 1H_2O$ » obtenu par Baeyer (et par Kleeberg [45], [46]; cf. note (56) à la p. 43) à partir de l'acide gallique et du formaldéhyde. Möhlau et Kahl [91], [92] ont également obtenu, dans ce dernier cas, un produit « $1+2 - 1H_2O$ » identique à celui de Baeyer, et ont, en outre, réussi à isoler encore trois corps de la même forme « $1+2 - 1H_2O$ » qu'ils considèrent comme polymères du premier, mais dont ils n'ont cependant pas établi définitivement la constitution.

3° Comme nous l'avons mentionné (p. 29), Liebermann et Seidler [34] ont obtenu en 1887 à l'aide d'un aldéhyde, de l'acide opianique, et du phénol, en présence de H_2SO_4 concentré, un dérivé de l'aurine. En 1904, Liebermann et Lindenbaum [132], [133] ont recueilli, en combinant certains aldéhydes avec des phénols en présence de H_2SO_4 concentré, des dérivés de la fluorone (p. 28). Ces mêmes auteurs ont en outre constaté (p. 43, note (58)) que certains autres aldéhydes et phénols donnent, dans des conditions expérimentales déterminées, des produits « $2+2 - 2H_2O$ ».

Il est alors intéressant de noter que l'un de ces auteurs, Liebermann [11] (cf. également Liebermann et Schwarzer [7]), avait obtenu déjà en 1878, à partir du p-oxybenzaldéhyde et du phénol, en présence de H_2SO_4 concentré, au lieu d'un corps ayant une des formes décrites dans les précédents paragraphes, et en particulier d'une combinaison aurinique ou bien d'une combinaison « $2+2 - 2H_2O$ », un composé d'oxydation « $2+2 - 1H_2O + O$ », qu'il considère comme une espèce de

pinacone. Ajoutons que quelques années plus tard, en 1884, Zulkowsky [23] a refait l'expérience de Liebermann et que Schmidlin et Lang [180] en 1912, au moyen d'une méthode indirecte sur laquelle nous reviendrons (p. 142) dans la partie expérimentale (et qui, notons-le tout de suite, ne peut pas toujours servir de preuve définitive) ont constaté que la combinaison de Liebermann ou de Zulkowsky résulte réellement de l'union de quantités équimoléculaires de composants.

Relativement aux condensations de l'aldéhyde o- ou p-oxybenzoïque avec le phénol sous l'influence de HCl concentré, cf. les résultats obtenus par Driver [252] (p. 82); cf. en outre p. 31 et 72, alinéa 1°, à propos des condensations de ces oxyaldéhydes avec d'autres phénols.

4° Les résultats compliqués et obscurs de K. Hoffmann [66], concernant l'action du benzaldéhyde sur le pyrogallol, sont considérés à juste titre par Liebermann et Lindenbaum [132] comme très douteux.

5° Par distillation d'une huile formée en présence de H₂SO₄ à partir du phénol et du formaldéhyde, Breslauer et Pictet [132] ont isolé l'éther méthyl-phénylique du méthylène-glycol : C₆H₅.O.CH₂.O.CH₃. Les auteurs ne font cependant aucune observation sur le mécanisme de la réaction.

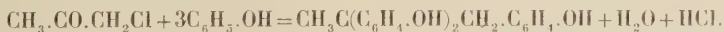
6° Schmidlin et Lang [373] ont condensé, entre autres, l'acétone avec l'hydroquinone (phénol dont la position para est occupée; voir à ce propos p. 22, alinéa 3°), la pyrocatechine et le pyrogallol; malgré les analyses effectuées, les auteurs ne se prononcent pas sur la constitution de leurs produits réactionnels; ils admettent que celui résultant du pyrogallol n'était pas homogène. Nous reparlerons encore de ces produits à la p. 144 de la partie expérimentale.

Il est intéressant de rappeler que Fabinyi et Széki [346], [347] (p. 61) ont recueilli, en condensant également l'acétone avec la pyrocatechine ou le pyrogallol, mais dans des conditions quelque peu différentes de celles de Schmidlin et Lang, des combinaisons de la forme « 3+2 — 3H₂O » qui ne sont pas identiques aux composés de ces derniers auteurs.

Wittenberg [289], lui aussi, a obtenu déjà en 1882 un produit de condensation de l'acétone avec le pyrogallol (voir p. 38 et 58). Ses conditions expérimentales différaient notablement de celles de Fabinyi et Széki et de celles de Schmidlin et Lang, puisqu'il utilisait comme agent de condensation l'oxychlorure de phosphore et non pas HCl. Cet auteur attribue à son produit réactionnel « 1+1 — 1H₂O » la formule C₉H₁₀O₃ qui, ainsi que nous l'avons indiqué, n'est pas très certaine.

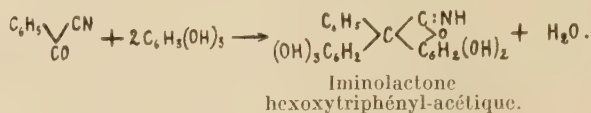
7° Suivant un brevet de l'Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation [16], divers aldéhydes ont été condensés avec des phénols et éthers-oxydes de phénols en présence de bisulfates alcalins; on ne trouve cependant, dans ce brevet (du moins dans son sommaire), aucune donnée sur la nature des produits réactionnels (cf. p. 23, alinéa 3°).

8° Ed. Lippmann [385] (cf. également Stoermer [312]) a condensé la monochloracétone avec le phénol et avec la résorcine suivant l'équation (pour le phénol par exemple) :



Comme on le voit, ces condensations correspondent, en principe, à la forme « 1+2.—1H₂O » et la seule différence consiste en ce que le groupe supplémentaire Cl a pris part à la réaction en se combinant avec encore une molécule de phénol.

9° Borsche, Walter et Niemann [466], en condensant des nitriles de divers acides α -cétoniques (voir p. 11, alinéa 6°) avec la phloroglucine ou la résorcine, ont obtenu les iminolactones des produits « 1+2 — 1 H₂O »; exemple :

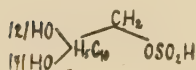


Rappelons pour mémoire que Vorländer, Merwe et Bodecker [379] ainsi que Lifschitz et Girbes [449] (p. 24, alinéa 3°), en combinant des éthers-oxydes de phénols avec le cyanure de benzoyle, ont recueilli simplement des corps « 1+2 — 1H₂O ».

10° En utilisant au lieu des aldéhydes leurs produits d'addition avec les bisulfites alcalins (p. 9), on obtient, d'après le brevet allemand [78] (cf. également Wichelhaus [189]; voir en outre Baekeland et Bender [546]), des dérivés substitués du méthane, dont la formation est représentée, par exemple pour le cas du formaldéhyde et du β -naphтол, par le schéma :



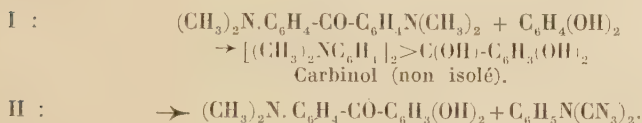
Wichelhaus [189] a poussé la réaction plus loin. En partant directement d'un produit réactionnel analogue, formé en premier lieu, à savoir du composé ci-contre, il a réussi, sous l'influence d'agents de condensation (qui ont également provoqué l'élimination de SO₂), à le transformer en un composé répondant à la formule globale C₂₂H₁₆O₆. L'auteur n'a pas étudié ce corps de plus près, mais suppose qu'il contient les restes de deux molécules d'aldéhyde et de deux molécules de phénol.



11° A la p. 30, nous avons signalé que, suivant Ewer et Pick [295], Noelting et Saas [387], Votocek et Köhler [388] et d'autres, la combinaison des diaminobenzophénones-N-alcylées, par exemple de la cétone de Michler, avec des phénols tels que l' α -naphтол, en présence de POCl₃, fournit des dérivés de la fuchsonc. Or, il est intéressant d'observer que R. Meyer et Pfotenbauer [353], en condensant — sans utiliser d'agents de condensation, mais à une température assez élevée : 180°, voire 220° — la même cétone avec la résorcine, ont obtenu deux corps solubles dans les alcalins, l'un cristallisé de formule globale C₁₆H₂₀O₃N₂, l'autre amorphe et non analysé. Les auteurs ne se prononcent pas non plus d'une manière définitive sur la constitution du composé C₁₆H₂₀O₃N₂, mais, en tout cas, il ressort de leurs considérations que ce n'est pas le groupe fonctionnel CO de la cétone de Michler qui serait entré en réaction; en d'autres termes, cette condensation ne posséderait pas les traits caractéristiques de « réaction entre cétone et phénol » (cf. p. 16, alinéa 6°).

Il importe encore d'ajouter que Wenzing [391], en utilisant les mêmes composants mais cette fois-ci en présence de ZnCl₂, a obtenu la diméthyl-

amino-dioxy-benzophénone et admet que la réaction se fait en deux phases :

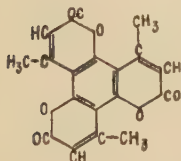


Comme on le voit, la phase I serait identique au premier stade de la formation des dérivés de la fuchsonne.

Notons enfin que les mêmes composants, en présence de POCl_3 , ont encore fourni, à Votocek et Köhler [388], une matière colorante (sans doute le dérivé de la fuchsonne).

12° Nous avons mentionné à la p. 32 que Hantzsch et Zürcher [307] (voir également A. Müller [423]) ont obtenu des dérivés de polycoumarines. Ils sont arrivés à ce résultat par condensation d'une molécule de résorcline avec deux molécules d'éther éthylique de l'acide acétylacétique ou d'une molécule de phloroglucine avec trois molécules de cet

éther, en présence de H_2SO_4 concentré. Dans le cas de la phloroglucine, par exemple, ils ont obtenu (à côté de la dioxy-3,7-méthyl-4-coumarine) le dérivé de la polycoumarine (triméthyltricoumarine; f. ci-contre) dont la formule se déduit de son mode de formation. Ajoutons que le pyrogallol n'a pas fourni de corps semblable et que l'on n'a pas non plus réussi à isoler la polycoumarine résultant de la combinaison d'une molécule de phloroglucine avec deux molécules seulement d'éther.



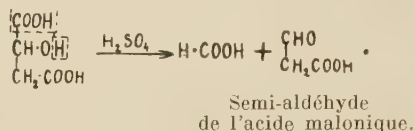
13° Pechmann et Cohen [296], [297] ont montré que les formules attribuées par Wittenberg [289] et Schmid [288] à leurs produits (la combinaison dite « résocyanine » par exemple), provenant de l'éther éthylique de l'acide acétylacétique et de différents phénols, sont inexactes; en réalité, les produits de Wittenberg et de Schmid sont des dérivés de la coumarine, identiques à ceux que l'on obtient d'après la méthode de Pechmann et Duisberg [292] (p. 34). Pechmann et Cohen ont également prouvé que les objections de Michael [290] selon lesquelles les produits réactionnels obtenus par cette méthode ne seraient pas des dérivés de la coumarine, n'étaient pas fondées.

14° Il nous semble utile de mentionner à cet endroit un fait qui n'entrant pas directement, à vrai dire, dans le domaine des « réactions entre phénols et aldéhydes ou cétones », a cependant des rapports étroits avec lui.

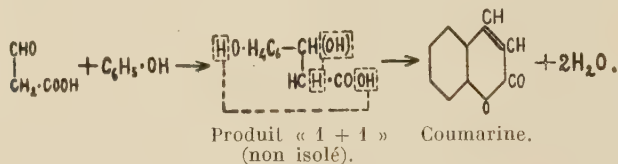
Pechmann et Welsh (77) admettent que la formation de coumarines à partir des phénols et de l'acide malique (α -oxyacide dicarbonique de la série grasse) en présence de H_2SO_4 concentré s'explique par le fait

(77) Pechmann et Welsh [22]; voir également Pechmann [21]; Fries et Klostermann [140]; Goldenzweig [195]; Simonis [196]. On peut se reporter en outre au travail de Erzinger [198] : « Ueber den Aufbau alkylierter und anderer Cumarine aus Aepfelsäure und Methyläpfelsäure ».

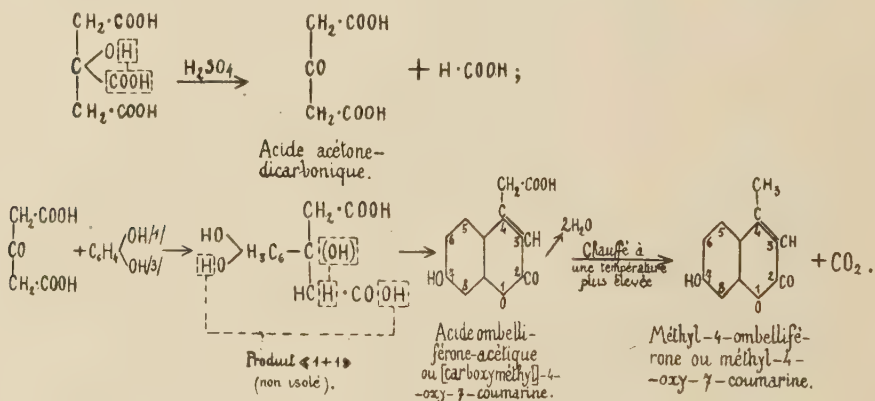
que l'acide malique subit en premier lieu une décomposition en acide formique et semi-aldéhyde de l'acide malonique :



Celui-ci se combinerait ensuite avec une molécule de phénol, pour éliminer deux molécules d'eau et donner la coumarine; exemple :



L'acide citrique, d'après Pechmann (et Burton) [345] et A. Müller [423], réagit d'une manière tout à fait analogue, exemple :



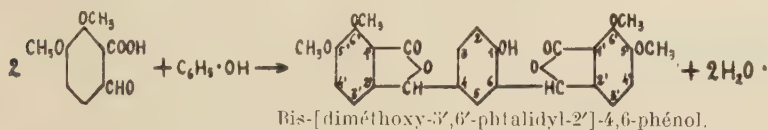
Du reste, les auteurs sont arrivés au même résultat, en partant directement de l'acide acétonedicarbonique.

Ajoutons que Wittenberg [287], [289] et Schmid [288] avaient déjà constaté en 1881 et 1882 qu'à partir de l'acide citrique et des phénols se forment les mêmes produits de condensation (la « résocyanine » par exemple) qu'à partir de l'éther éthylique de l'acide acétylacétique et de ces phénols, mais comme nous venons de le dire à l'alinéa 13°, ces chimistes n'ont pas interprété leurs produits réactionnels de façon exacte.

Remarquons enfin que les α -oxyacides monocarboxylés réagissent avec les phénols d'une manière tout à fait différente (p. 9).

15° Nous avons mentionné à la p. 53 que Brubaker et Adams [254] ont obtenu, comme produits secondaires, des dérivés du bis-phthalidyl-

phénol, formés par union de deux molécules d'acide opianique avec une d'un phénol ou d'un éther-oxyde de phénol. Exemple :



L'acide o-phthaldéhydrique ne leur a pas fourni de tels produits secondaires.

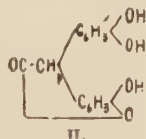
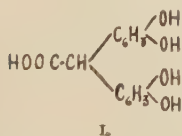
La proportion de ces composés « bis » peut être augmentée en effectuant la condensation avec deux molécules d'acide opianique pour une seule de phénol ou d'éther-oxyde de phénol, en présence de H_2SO_4 plus concentré (à 95 % au lieu de 73 %).

16° Michael et Ryder [28] (voir également Michael et Comey [48]) ont recueilli à partir de l'hydrate de chloral et de l'orcine, en l'absence de tout agent de condensation, un produit dont ils envisagent la formation de la façon suivante :



Ils supposent que le composé que leur ont fourni l'hydrate de chloral et la résorcine possède une constitution analogue.

Comme nous l'avons indiqué à la p. 37, Hewitt et Pope [84] ont obtenu, également à partir du chloral et de la résorcine mais en présence de bisulfate de sodium, un produit « 1+2 — H_2O » (dans lequel le groupement CCl_3 s'est transformé en COOH), représenté par la formule I (à chaud ce corps perd H_2O et donne la lactone II).



Bien que Hewitt et Pope aient préparé leur produit dans des conditions expérimentales différentes de celles de Michael et Ryder et que dès lors la combinaison chloral-résorcinique ne soit peut-être pas identique dans les deux cas, il nous semble que les formules qu'admettent Michael et Ryder, pour leurs composés (provenant soit de la résorcine, soit de l'orcine), ne sont pas suffisamment prouvées. Il est d'ailleurs assez improbable que la combinaison chloral-résorcinique soit différente dans les deux cas. En effet, suivant Hewitt et Pope, leur combinaison est identique à celle qu'avait obtenue à son tour Causse [79] à partir des mêmes composants et qu'il interprétait, il est vrai, d'une manière inexacte (p. 37); mais tout en lui attribuant une formule erronée, ce chimiste considérait son produit réactionnel comme étant identique à celui de Michael et Ryder, ce qui prouverait donc aussi l'identité entre la combinaison de ces derniers auteurs et celle de Hewitt et Pope.

17° Ainsi que nous l'avons signalé à la p. 67, Boehringer et Fils [327], en faisant agir l'alloxane sur des phénols *plurivalents*, ont réussi

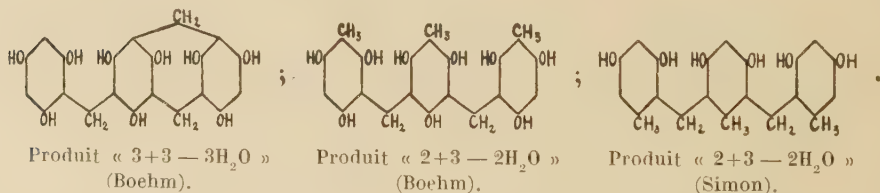
à isoler, outre les semi-acétals « 1+1 », des combinaisons dont les composants s'étaient unis dans le rapport de 2 à 1 ou de 3 à 1. Bien que les auteurs ne donnent pas davantage de détails sur la structure de ces combinaisons, l'équation qu'ils indiquent dans leurs brevets [323], [326], pour les cas où les composants se sont unis molécule à molécule, permet facilement d'en déduire les formules correspondantes.

18° Liebermann et Lindenbaum [432] font observer que beaucoup de produits de condensation entre aldéhydes et phénols, ayant le caractère de combinaisons polyhydriques, peuvent parfois perdre plus ou moins de molécules d'eau. Ainsi, les auteurs ont obtenu à partir du benzaldéhyde et de la phloroglucine un composé amorphe et difficile à étudier; puisque leurs conditions expérimentales étaient sensiblement identiques à celles qu'ils avaient appliquées lors de l'obtention d'un produit « 2+2 — 2H₂O » provenant du benzaldéhyde et du pyrogallol, ils pensent que le benzaldéhyde a dû se combiner à la phloroglucine dans la même proportion (1 à 1) qu'au pyrogallol; en raison toutefois de la faible solubilité, dans les alcalis, de ce composé amorphe, ils supposent qu'il a encore perdu de l'eau.

Cette opinion est semblable à celle de Kahl [89], qui envisage ses produits de condensation de l'acide gallique avec l'acétaldéhyde comme étant de la forme « 2+2 — 3H₂O » et avec le benzaldéhyde, de la forme « 2+2 — 4H₂O », ainsi qu'à celle de Counciler [87] qui admet que le composé qu'il avait obtenu par action de l'oxyméthylfurfurol sur la phloroglucine est un produit « 2+2 — 3H₂O », ou peut-être « 4+4 — 5H₂O ».

Rappelons encore quelques corps cités au § 10 (p. 58), dont ni la forme « 1+1 — 1H₂O » rapprochée de celles des produits précités, ni la constitution ne sont pas non plus suffisamment prouvées. —

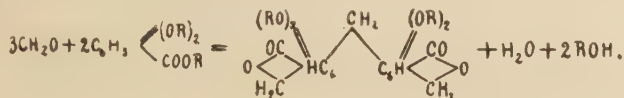
Notons à cet endroit que Boehm [121] et Simon [122] sont d'avis que les combinaisons qu'ils avaient recueillies, en plus des corps « 1+2 — 1H₂O », à partir du formaldéhyde et de la phloroglucine, de la méthylphloroglucine ou de l'orcine sont des « produits de condensation supérieurs » et notamment :



Les preuves justifiant l'avis des auteurs ne sont cependant pas directes et consistent en ce que, par décomposition de leurs combinaisons au moyen de NaOH+Zn, ils obtiennent des produits ne pouvant provenir que de ces combinaisons ou de corps dont la molécule est encore plus grande. —

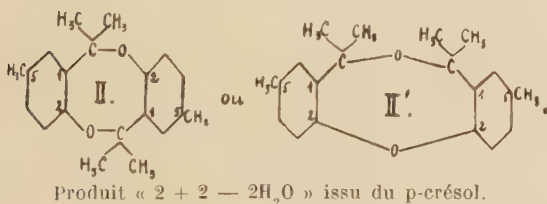
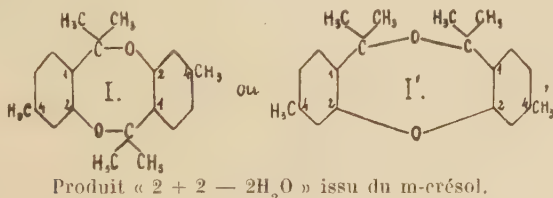
Ajoutons enfin que Klinkerfues [83], ayant obtenu (en présence de HCl) des produits résultant de l'union du formaldéhyde (ou du méthylal) avec les acides sym.-dialcoxybenzoïques (ou leurs éthers-sels,

qui conduisent aux mêmes résultats) suppose qu'ils se forment suivant le schéma :

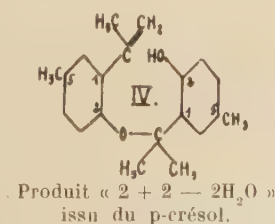
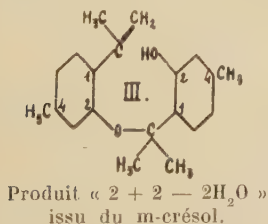


D'après ce schéma de réaction, un composé « 3 + 2 — 1H₂O » prend ici naissance: contenant toutefois les groupes supplémentaires COOR (ou COOH), il élimine encore 2ROH. Plus précisément, il y a formation d'un produit « 1 + 2 — 1H₂O » qui s'additionne à deux nouvelles molécules de CH₂O avec perte de 2R.OH, perte causée par la présence des carbaloxyyles (ou carboxyles); cf. les résultats obtenus par Fritsch [88], [323] p. 53 et 54).

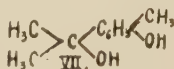
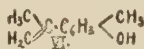
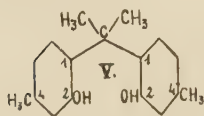
19° Zincke et Gaebel [382a], ayant obtenu à partir du m- ou du p-crésol (dans celui-ci la position para est occupée; voir à ce propos p. 22, alinéa 4°) et de l'acétone, en présence de HCl concentré, des produits de condensation cristallisés, insolubles dans les alcalis, leurs ont attribué les formules suivantes :



D'autre part, Schering-Kahlbaum A. G. et Chemische Fabrik vormals Schering [431] ont recueilli à partir des mêmes composants, et aussi en présence de HCl concentré, des produits de la même forme « 2 + 2 — 2H₂O », contenant toutefois des groupes phénoliques libres. Ils leur ont assigné les formules III et IV.

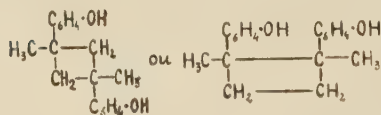


De plus, Schering-Kahlbaum A. G. [432] ont réussi à mettre en évidence, dans des conditions expérimentales légèrement modifiées (température au-dessous de 0°) mais toujours en présence de HCl concentré, en partant de l'acétone et du m-crésol, le corps « 1+2 — 1H₂O » répondant à la f. V. Un pareil corps « 1+2 — 1H₂O » a été également isolé (à côté du produit VI; cf. p. 59) par J. Braun [463] qui n'a cependant pas établi les positions des groupes OH et CH₃ dans les noyaux.



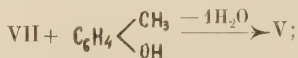
Dans toutes les combinaisons précédentes (I, I', II, II', III, IV, V, et probablement aussi VI), les carbones centraux occupent la position ortho par rapport aux oxyhydryles, quoique, dans le cas du m-crésol, la position para soit libre (voir p. 24; cf. également p. 67 et 68).

La formation de ces différents produits à partir du m- ou du p-crésol et de l'acétone nous montre la grande complexité des réactions. Il nous semble cependant que le remarquable travail de J. Braun [274], [463] permet d'élucider cette complexité ou, tout au moins, peut servir de base pour éclaircir le mécanisme de ces réactions. En effet, Braun a réussi, en préparant diverses combinaisons « 1+2 — 1H₂O », à mettre en évidence des produits intermédiaires non saturés « 1+1 — 1H₂O » ainsi qu'à obtenir, dans quelques cas (par hydrolyse des combinaisons « 1+2 — 1H₂O » ou par leur décomposition sous l'effet de la chaleur), des dimères (ou polymères) de ces produits (voir p. 59 et 130). Or, d'une part, on peut admettre que la formation du produit « 1+2 — 1H₂O » résulte de l'union du phénol-carbinol VII avec une deuxième molécule de m-crésol; bien que VII n'ait pu être isolé, une constitution analogue de carbinol fut envisagée par Dianine [313] pour son produit intermédiaire issu de l'acétone et du phénol (p. 48). Mais, d'autre part, la formation du corps non saturé VI, par déshydratation de ce même carbinol VII, expliquerait l'apparition de III dont la formule est, en outre, à approcher de celle du dimère que Braun obtint par décomposition, sous l'effet de la chaleur ou par hydrolyse, du produit « 1+2 — 1H₂O » provenant de l'acétone et du phénol (l'auteur n'a pas observé la formation d'un pareil dimère en substituant le m-crésol au phénol); bien



que ce dimère, pour lequel Braun admet une des deux formules ci-contre, n'ait plus le caractère de produit non saturé et contienne deux oxyhydryles libres (et non un seul), il a la même forme « 2+2 —

2H₂O » que le corps III. Si l'on considère enfin que le passage de III à I ne présente en lui-même aucune difficulté, il est donc possible de relier toutes ces transformations par le schéma suivant :



On peut d'ailleurs admettre, comme le font Zincke et Gaebel, que I (ou I', ainsi que II ou II') se forme par union de deux molécules de phénol-carbinol : 2 molécules de VII $\xrightarrow{-2H_2O}$ I. Enfin, III (de même que IV) pourrait également se former comme suit : VII + VI $\xrightarrow{-1H_2O}$ III

Notons pour mémoire que, suivant Unverzagt [341], Chemische Fabrik vormals Schering [425] et Farbenindustrie A. G. [433], la condensation de l'*o*-crésol avec l'acétone, la méthyléthylcétone, la cyclohexanone ou la méthylcyclohexanone fournit les produits de la forme « 1 + 2 — 1H₂O » dont les carbones centraux se trouvent normalement en para avec les oxydhydes. Zincke et Gaebel expliquent du reste, par ce dernier fait, pourquoi l'*o*-crésol ne peut fournir, avec l'acétone, de corps analogues à I, I', II et II' : il s'agirait notamment d'une formation d'un noyau de douze au lieu de huit chaînons. Remarquons que, vice versa, la production de I (ou I') et III explique en quelque sorte pourquoi, dans V, le carbone central est en ortho par rapport aux oxydhydes.

Il importe enfin de rappeler que I (ou I'), II (ou II'), III et IV (ainsi que le dimère de J. Braun), tout en étant de la forme « 2 + 2 — 2 H₂O », présentent toutefois des édifices moléculaires différents de ceux des combinaisons de la même forme de Michael et ses collaborateurs [47], [48], [28] et de Hinsberg [271], combinaisons dont nous avons traité aux §§ 7 (p. 43 et suivantes) et 9 (p. 57).

Nous reparlerons encore des condensations de l'acétone avec les crésols à la p. 84, alinéa e, condensations effectuées par Niederl [460] et Niederl et Casty [462], en présence de H₂SO₄ concentré.

20° Si en faisant agir des phénols sur des aldéhydes ou cétones les conditions expérimentales sont défavorables à la formation de produits facilement identifiables (composés cristallins par exemple), ou plutôt, si ces conditions rendent impossible l'isolement de ces produits, on obtient souvent, à leur place, des combinaisons d'un aspect résineux; insolubles dans les alcalis et n'ayant donc plus le caractère phénolique. On ne peut pas déterminer leur constitution chimique, et ce sont probablement des polymères ou bien des mélanges de produits de condensation complexes (cf. à ce sujet, entre autres, Möhlau et Koch [81]; Kleeberg [43]). Il faut compter, parmi ces combinaisons, par exemple les quelques résines préparées par Tollens [60] à partir du formaldéhyde et de divers phénols, et que, vu leur insolubilité, il n'avait pu soumettre à un examen approfondi. Ceci concerne également les corps que Dianine [313] avait obtenus par action de l'acétone ou de la butyrone sur les homologues du phénol, tels que le thymol, le cymophénol, le p- et le m-crésol. L'auteur les décrit comme produits « colloïdaux, insolubles dans les alcalis et où l'on ne trouve même pas trace de caractère phénolique ». Il avait d'ailleurs accepté la possibilité de préparer, par union de ces mêmes composants, dans des conditions expérimentales convenablement modifiées, des produits de condensation ayant le caractère phénolique, ce qui fut, du reste, réalisé, depuis lors, par l'obtention des quelques combinaisons citées à l'alinéa précédent. Le « produit de condensation "élevé" et insoluble », exempt de soufre, que Goldschmidt [93] obtint à partir du formaldéhyde et d'un mélange d'acides o- et p-phénolsulfoniques en présence de HCl concentré, appartient probablement aussi à cette classe de combinaisons complexes, et le schéma de réaction indiqué par l'auteur, n'étant étayé

par aucun fait pratique, ne peut être envisagé autrement que comme un simple essai d'ordre théorique. De même les deux résines préparées par Driver [232] sous l'influence de HCl concentré, à partir de l'aldéhyde o-oxybenzoïque (salicylique) ou p-oxybenzoïque et du phénol, entrent sans doute dans la même catégorie, bien que, solubles dans les alcalis, ils aient de ce fait le caractère phénolique (78).

Il est probable que certains des produits complexes que nous venons de citer, s'apparentent aux résines artificielles (telles que les résites, les novolaks, etc.) dont nous reparlerons au chapitre IV (p. 94).

D'autre part, il est intéressant de noter les quelques faits suivants :

Baeyer [1], [3], déjà en 1872, avait exprimé l'idée que sa résine obtenue à partir de la résorcine et du formaldéhyde possédait une composition voisine de celle du bois, puisqu'elle était susceptible de brûler comme de l'amadou.

Michael [17], en 1883, indiquait une certaine analogie entre quelques-uns de ses produits, même obtenus sous forme cristalline (voir p. 43), avec les résines naturelles cristallisables. Dianine [313], lui aussi, en 1891, admettait que son produit intermédiaire, provenant de l'acétone et du phénol (p. 48), était analogue à la colophane; il précisa, en outre, que l'aspect extérieur de ses produits de condensation colloïdaux, issus de l'acétone, ou de la butyroné, et des homologues du phénol (p. 84), rappelait également celui de la colophane.

D'après la Seifensiederzeitung [143] de 1906, certaine résine obtenue à partir du phénol et du formaldéhyde peut être utilisée comme un succédané de la colophane.

Bischoff et Fröhlich (et Goldblatt) [150], en 1907, ont constaté que les résines qu'ils avaient obtenues à partir du formaldéhyde et des trois dioxybenzènes diffèrent, par leur absence d'odeur, de la résine phénolique, laquelle en présente une pénétrante et désagréable, pouvant, il est vrai, être masquée par des corps odorants.

Drabble et Nierenstein [144] ont indiqué en 1907 la dépendance étroite de la formation du liège et de celle des dérivés du diphenylméthane.

Wichelhaus [189], en 1913, exprime l'idée que les matières colorantes, contenues dans le bois, proviennent de combinaisons entre le formaldéhyde et des phénols.

Enfin, Freudenberg et Harder [230], en 1927, pensent que la lignine contient le formaldéhyde lié à deux groupes phénoliques voisins, comme dans le pipéronal.

21° Baeyer et Villiger [113], [338] ont obtenu un certain produit d'addition cristallisé, provenant de deux molécules d'aldéhyde cinnamique pour une d'hydroquinone.

Or, il ne faut pas confondre, comme l'a fait Danckwortt [166], ce composé avec les produits d'addition (aldolisation) que nous avons décrits (ou que nous décrirons encore en parlant des agents B). Il s'agit ici des corps que l'on obtient le plus souvent par simple cristallisation d'un composant dans l'autre, dans le cas ci-dessus, de l'hydroquinone dans l'aldéhyde cinnamique. On pourrait considérer ces corps comme des

(78) Rappelons pour mémoire les résultats obtenus par Liebermann [11] et par Zulkowsky [23] (p. 72, alinéa 3°), à partir des mêmes composants, sous l'influence de H_2SO_4 concentré; cf. en outre p. 31 et 72, alinéa 1°, relativement aux condensations des o-, m- ou p-oxyaldéhydes avec d'autres phénols.

combinaisons contenant des molécules de solvant de cristallisation (ici : hydroquinone avec deux molécules d'aldéhyde cinnamique de cristallisation), solvant qu'un séjour dans le dessiccateur suffit, le plus souvent, à éliminer. D'après Baeyer et Villiger, ces corps doivent être envisagés comme des produits d'addition dont la formation est due à la tétravalence de l'oxygène (dérivés d'oxonium). Ces auteurs ont obtenu plusieurs combinaisons semblables provenant des phénols et d'autres composés organiques oxygénés (79); par exemple, le cinéol leur donnait un produit cristallisé d'addition (2+1) avec la résorcine, ou (1+1) avec le pyrogallol; le premier, abandonné assez longtemps dans le vide sulfurique, perd le cinéol, et il reste la résorcine pure; le second, par dissolution dans le benzène ou le chloroforme, se décompose, et le pyrogallol précipite. Autre exemple : diméthylpyrone + hydroquinone → corps (1+1).

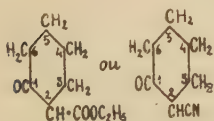
Il est vrai que des produits semblables, provenant, entre autres, des cétones, ou des aldéhydes, et des phénols, sont considérés soit comme des quinhydrones, soit comme des simples combinaisons moléculaires; cf. par exemple Dischendoerfer [264], Dischendoerfer et Nesitka [263], Schmidlin et Lang [373], [384], [180], K. M. Meyer [370], Habermann [294] (voir également p. 13, alinéa 4^o), travaux où figurent encore de nouvelles données bibliographiques. Un ouvrage de Pfeiffer [553] : « Organische Molekülverbindungen » est d'ailleurs spécialement consacré à ce sujet.

Il importe d'ajouter que Hinsberg [221], en introduisant du chloral anhydre dans une solution concentrée de p-acétaminophénol, en chauffant le mélange au bain-marie et le laissant reposer 24 heures, a recueilli une combinaison pour laquelle il suppose comme très vraisemblable la constitution d'un *semi-acétal* $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-O-C}_6\text{H}_4\text{-NH-COCH}_3$ (genre particulier d'un produit « 1+1 »; cf. p. 66). L'auteur ne rejette cependant pas la possibilité que ce soit une combinaison moléculaire, et, en tout cas, les preuves qu'il fournit à l'appui d'une constitution semi-acétalique ne sont pas suffisantes.

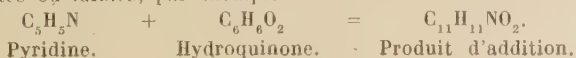
Nous serons amené à parler encore des combinaisons moléculaires, dans la partie expérimentale (p. 142), à propos de certains résultats obtenus par Schmidlin et Lang [373], [384], [180] et ne concordant pas avec les nôtres.

22° Nous indiquons ci-dessous plusieurs travaux que nous n'avons pas analysés dans le présent exposé mais dont la plupart des résultats peuvent être facilement classés dans leurs paragraphes respectifs. Ce sont les travaux de :

a) Dieckmann [337] ainsi que de H. K. Sen et Basu [439], relatifs aux condensations des éthers-sels ou des nitriles des acides cyclohexanone-1-carbonique-2 (i. ci-contre) et cyclohexanone-4-méthyl-3-carbonique-2 avec des phénols, en présence de H_2SO_4 concentré ou de ZnCl_2 , condensations qui conduisent aux dérivés de la coumarine,

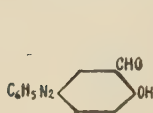


(79) Combinaisons tout à fait analogues aux produits d'addition étudiés par ces mêmes auteurs [521a], et qui proviennent des phénols et des bases aminées fortes ou faibles; par exemple

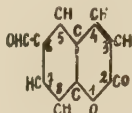


en s'effectuant d'une manière analogue à celles qui utilisent d'autres éthers-sels ou nitriles d'acides β -cétoniques (p. 51 et 53).

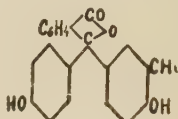
b) R. N. Sen et Ben. Ghosh [262], relatif aux condensations des aldéhydes benzénazosalicylique (f. I), diphenyldisazodisalicylique et d'autres du même genre, avec des phénols, en présence de H_2SO_4 concentré. Ces



I.



II.



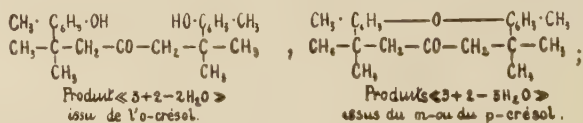
III.

condensations s'effectuent comme avec des aldéhydes simples, les groupes supplémentaires n'entrant pas en réaction, et conduisent aux dérivés substitués du méthane ou aux benzéines. On trouve, dans ce mémoire, un certain nombre d'indications bibliographiques. Cf. d'autre part Friedländer et Lenk [186], p. 17, alinéa 10°.

c) R. N. Sen et Chakravarty [461]=[263], relatif aux condensations de la coumarine avec la résorcine et de l'aldéhydo-6-coumarine (f. II), avec différents phénols, en présence de H_2SO_4 concentré. L'aldéhydo-6-coumarine réagit soit avec son groupement aldéhydique, soit avec ses deux groupements fonctionnels, aldéhydique et cétonique. Les condensations s'effectuent comme avec d'autres aldéhydes et cétones et fournissent des dérivés substitués du méthane ou des benzéines.

d) R. N. Sen et Kar [276] et R. N. Sen et Banerjee [277], relatifs aux condensations de l'aldéhydophénolphtaléine (f. III) et de l'aldéhydo-fluorescéine avec des phénols, sous l'influence de H_2SO_4 concentré. Le groupe CO reste intact et le groupement aldéhydique, en réagissant, conduit à des dérivés substitués du méthane (ou à des benzéines) analogues à ceux que l'on obtient avec d'autres aldéhydes.

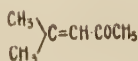
e) Niederl [460] et Niederl et Casty [462], relatifs aux condensations de l'acétone avec l'o-, le m- et le p-crésol en présence de H_2SO_4 concentré. Il se formerait des crésolphorones :



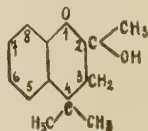
par condensation de trois molécules d'acétone prendrait tout d'abord naissance la phorone (f. I; par l'intermédiaire de l'oxyde de méesityle, f. II) qui s'unirait ensuite à deux molécules de crésol. On peut d'ailleurs partir directement de la phorone. Ces condensations ne présentent pas les traits caractéristiques de « réactions entre cétones et phénols » (cf. p. 16).



I.



II.

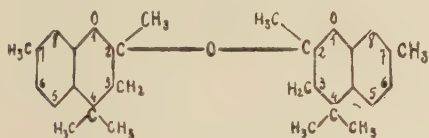


III.

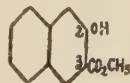
Il importe d'observer qu'en raison de la diversité des produits obtenus à partir des mêmes composants (en présence de HCl), par Zincke et Gaebel [382a], Schering-Kahlbaum A. G. et Chemische Fabrik vormals Schering [425], [431], [432], J. Braun [465], Unverzagt [344] (voir alinéa 19°, p. 79), ces résultats sont d'un intérêt particulier. Il convient cependant d'ajouter que très souvent les points de fusion indiqués par les différents auteurs ainsi que les taux en C, H et O, calculés pour les diverses formules, sont si voisins, qu'on ne peut pas toujours avoir la certitude qu'il s'agit réellement de produits non identiques.

Cf. d'autre part § 12 (p. 61) se rapportant aux produits de la même forme « 3 + 2 — 3 H₂O », obtenus par Széki [421] et Fabinyi et Széki [346], [347], dont les édifices moléculaires sont différents.

f) Niederl [463], relatif aux condensations de l'oxyde de mésityle (II) avec des monooxybenzènes en présence de H₂SO₄ concentré. Il se forme (par addition des composants) soit le triméthyl-2,4,4-chromanol-2 (f. III; genre particulier d'un semi-acétal), éventuellement ses homologues (ou des corps analogues), soit (par perte ultérieure de 1 H₂O) les dérivés du bis-(triméthyl-2,4,4-chromanyl-2)-éther, tels que le bis-(tétraméthyl-2,4,4,7-chromanyl-2)-éther (f. I) issu du m-crésol.



I.



II.

Rappelons encore à cet endroit le résultat obtenu par Széki [421] (§ 12, p. 61) ainsi qu'un de nos résultats personnels (p. 60, 62 et 185).

g) Rebek et Kramarsic [272], relatif aux condensations de quelques aldéhydes aromatiques avec l'éther méthylique-3 de l'acide oxy-2-naphthoïque-3 (f. II), sous l'influence de HCl; condensations conduisant à des produits « 1 + 1 », leurs dérivés chlorés et d'autres. On trouve, dans ce mémoire, un certain nombre de références.

h) Wagner [117], Lounyak [157], Bilhuber [197], Biśrzycki et Zen-Ruffinen [205], Mlle Zimmermann [208], Trautenberg [219], Dorogi [372], Perci [394], Michaelis [413], Herovici [414], Löwenbein [415], Zuniga [416], Müller [417]; travaux dont nous n'avons pu prendre connaissance.

CHAPITRE III. CONDENSATIONS EN PRÉSENCE DES AGENTS ALCALINS OU NEUTRES

Les agents B provoquent le plus souvent une addition (aldolisation) des deux composants, c'est-à-dire une formation de produits « 1 + 1 » ou alcools-phénols. Le moyen d'obtenir des alcools-phénols à partir du *formaldéhyde* et de divers *phénols monovalents* en présence des agents B (dont on utilise un peu plus d'une molécule par molécule de phénol, en

neutralisant finalement le mélange réactionnel par un acide) est universellement connu sous le nom de méthode de Manasse-Lederer ⁽⁸⁰⁾ et son emploi est absolument général.

Il existe cependant (abstraction faite des condensations ne possédant pas les traits caractéristiques de « réactions entre phénols et aldéhydes »; cf. entre autres Bucherer et Grolée [141], p. 17, alinéa 41°) des cas où l'on a également combiné, en présence des agents B, d'autres aldéhydes et phénols que le formaldéhyde et les phénols monovalents. Par exemple :

1° Michael [17], en 1883, a déjà constaté que les agents B se prêtent, entre autres, à la condensation du benzaldéhyde avec la résorcine, réaction fournissant un corps « 1+1 » (voir p. 46).

2° Boehm [108], [121] a combiné le formaldéhyde avec plusieurs dérivés de la phloroglucine, en obtenant des produits « 1+2 — 4H₂O » (voir p. 89).

3° Pope et Howard [171] ainsi que Fabre [216] ont obtenu un produit « 1+1 » par copulation du benzaldéhyde avec la résorcine. Les premiers utilisèrent, ainsi que nous l'avons indiqué à la p. 46, comme agent de condensation, la soude, dont l'emploi pour cette réaction avait été déjà préconisé par Michael [17] (alinéa 1° ci-dessus), tandis que Fabre s'est servi de CH₃.ONa. (Il avait aussi pris CH₃COOH comme agent de condensation; voir p. 46). Cf. en outre Bucherer et Grolée [141] (p. 89-94) qui condensèrent le benzaldéhyde avec la résorcine ou avec le phénol, en présence de KNC.

4° Pope et Howard [172] ont également obtenu, sous l'influence de NaOH, un produit « 1+1 » à partir de l'anisaldéhyde et de la résorcine.

5° Pauly et Schanz [248], en combinant le chloral avec le phénol, le p-crésol, le gaiacol, la pyrocatéchine ou la résorcine, en présence de K₂CO₃, ont obtenu les produits « 1+1 » correspondants.

6° Weiss et Werksammer [333], par combinaison, en présence de C₂H₅.ONa, de l'éther éthylique (ou méthylique) de l'acide éthoxy (ou méthoxy)-méthylène-acétyl-acétique avec divers phénols, ont obtenu des dérivés de la coumarine; voir à ce sujet p. 8 et 33. —

Sur la formation de *produits de constitution bien définie* à partir des *cétones* et des *phénols* en présence des agents B, nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature chimique, à part un résultat décrit par Bucherer et Grolée [330] (voir p. 89-90) et abstraction faite :

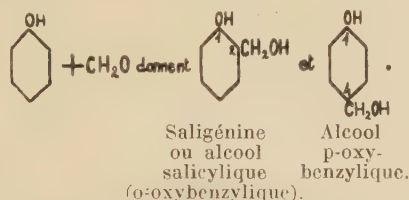
1° des cas où ce serait un groupe supplémentaire, dans le phénol ou dans la cétone, qui réagirait et où les condensations ne posséderaient pas les traits caractéristiques de « réactions entre phénols et cétones »; cf. par exemple Orient [340] et Fabinyi et Széki [334] (p. 46, alinéa 4°) ainsi que Bucherer et Grolée [330] (p. 17, alinéa 41°);

2° de quelques cas où se sont formés des dérivés de la coumarine (voir entre autres Pechmann et Hanke [333] et Pechmann et Graeger [334]) identiques ou analogues à ceux obtenus au moyen des agents A (p. 34).

(80) Manasse [74], [149]; Lederer [76]; Bayer et Cie [73]; Heyden Suer [77]; Auwers [148], [149]. Dans les ouvrages de Auwers, il y a beaucoup de détails intéressants sur la méthode de Manasse-Lederer, ainsi que de bibliographie.

En effectuant la réaction par la méthode de Manasse-Lederer (et aussi par les procédés des auteurs indiqués à la p. 86 aux alinéas 1°, 3°, 4° et 5°), on obtient, comme nous l'avons dit, des produits d'addition: théoriquement, l'addition de l'aldéhyde peut ici avoir lieu, dans le phénol, en position ortho, méta ou para, d'où résulterait la possibilité d'existence d'autant d'isomères. En réalité, il s'en forme soit un seul, ortho ou para, soit deux, ortho et para. On ne constate jamais la formation d'isomère méta.

Prenons comme exemple l'addition du formaldéhyde au phénol en présence de NaOH, réaction effectuée et par Lederer et par Manasse :

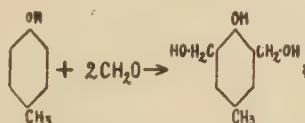


Dans un seul cas, en utilisant le p-crésol, Lederer mentionne qu'il a cru obtenir un isomère méta à côté de l'isomère para, mais il ne pouvait pas le certifier. Auwers [148] a montré d'ailleurs que ce n'était pas l'isomère méta, mais un des *dialcools* dont nous ferons mention dans un instant.

Voici quelques détails intéressants que nous tirons des travaux de Auwers [148], [149] :

les alcalis forts, comme la lessive de soude, favorisent la formation de l'isomère para;

en utilisant un excès d'aldéhyde (plus de deux molécules, au lieu d'une seule), on réussit parfois à introduire, dans le noyau, deux groupes CH_2OH et à obtenir ainsi des dialcools-phénols, par exemple :



l'excès de l'aldéhyde n'est pourtant pas toujours indispensable;

les halogènes ou le groupe NH_2 peuvent parfois empêcher la réaction de Manasse-Lederer;

il arrive, et cela surtout avec des agents B *énergiques*, que, comme produits *secondaires*, apparaissent des corps « 1+2 — $1\text{H}_2\text{O}$ », corps qui se forment normalement en présence des agents A;

dans certains cas (avec le m-xylénol sym. et NaOH, par exemple) plusieurs produits : le monoalcool, le dialcool, le dérivé du diphenyl-méthane et probablement encore d'autres combinaisons, peuvent se former simultanément.

A ces faits indiqués par Auwers, ajoutons les remarques suivantes :

Nous avons déjà mentionné à la p. 71 que, dans les condensations utilisant le formaldéhyde, il est, le cas échéant, permis d'admettre que celui-ci réagit sous forme de son hydrate $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, le méthylène-glycol.

En outre, on peut, pratiquement et sans grande erreur, affirmer que, dans les réactions « 1+1 », les agents B agissent de la même façon que les agents A; ils jouent par conséquent un rôle tout à fait semblable à celui qu'ont ces derniers dans les phases initiales des condensations « 1+2 — 1H₂O ». Les agents B agiraient donc, pour ainsi dire, comme des agents A faibles, ce qui expliquerait alors le fait que, dans le cas général (quand ils ne sont pas trop énergiques), ils ne peuvent pas conduire la réaction au delà de la formation des produits « 1+1 » et fournir des corps « 1+2 — 1H₂O ».

La production, par des agents B *énergiques*, de produits secondaires « 1+2 — 1H₂O » (voir p. précédente) nous porte encore davantage à assimiler les actions des agents A et B.

Cette similitude est également confirmée par le fait que les alcalis forts favorisent la formation des isomères para (p. 87) : en effet, comme nous le savons, dans la formation des produits « 1+2 — 1H₂O », les agents A provoquent, à quelques exceptions près, l'introduction du reste aldéhydique (voir p. 24) en position para dans les deux noyaux phénoliques (si celle-ci est libre). Puisque le stade de formation des produits finaux « 1+2 — 1 H₂O » (phase 7', p. 64-66) est précédée de la phase où apparaît le corps « 1+1 » (phase 5'), il faut admettre que, dans cette phase aussi, et toujours dans le cas des agents A, l'addition se produit précisément en para; d'ailleurs Stoermer et Behn [109] et d'autres (voir p. 41) l'ont réellement constaté lors de l'obtention des composés « 1+1 » en présence de HCl ou de H₂SO₄; il n'y a que peu de cas (cf. p. 67) — du reste non en désaccord avec les considérations précédentes — où l'addition a eu lieu probablement aussi en position ortho.

Ainsi, dans leur action, les alcalis ressemblent d'autant plus aux agents A, qu'ils sont plus *forts*.

La preuve la plus sérieuse de la similitude d'action des agents A et B est la suivante :

Les condensations du formaldéhyde avec les *naphtols* (ou avec des naphtols substitués), en présence des agents B (NaOH par exemple), donnent uniquement, au lieu des alcools-naphtols, les dérivés du dinaphtylméthane, à savoir les dinaphtolméthanes α et β ⁽⁸¹⁾. Nous faisons abstraction d'un cas isolé où Breslauer et Pictet [132] ont obtenu à partir du formaldéhyde et de l' α -naphtol un corps C₂₃H₁₆O₃ pour lequel ils supposent le symbole « 3+2 — 3H₂O+0 » et qui, par distillation, se transforme en un produit de formule C₂₂H₁₆O; ces deux corps n'ont d'ailleurs pas été étudiés de plus près par les auteurs.

Les agents B peuvent donc, dans certains cas, donner uniquement des combinaisons « 1+2 — 1H₂O ».

Nous admettons que le caractère particulier des naphtols joue ici un rôle important :

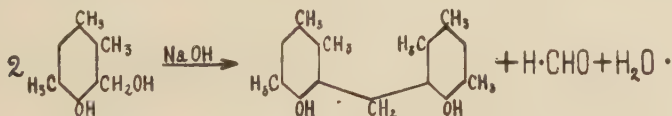
Déjà nous avons émis l'opinion (p. 38) que, de tous les phénols, les naphtols sont précisément les plus aptes à former des acétals, et cela par suite de leurs groupes phénoliques très actifs. Or, dans la production des acétals — production obtenue pratiquement par l'emploi

(81) Dahl et Cie [73]; Manasse [74]; Fries et Hübner [139]; Auwers [148], [149]; Brass et Sommer [260].

des seuls naphthols — les composés « 1+1 » ne se forment pas, c'est-à-dire que les réactions passent par les phases 1,2,3,4 puis 5 (voir p. 65) et non par 1,2,3,4',5',6',7'. Il y a tout lieu d'admettre qu'en utilisant les agents B, les naphthols, avec leurs groupes phénoliques si actifs, réagissent pareillement; ils ne peuvent donc pas fournir de produits « 1+1 », et les combinaisons « 1+2 — 1H₂O » qui prennent naissance proviennent d'acétals isomères que l'on ne réussit pas, toutefois, dans le cas des agents B, à mettre en évidence (82).

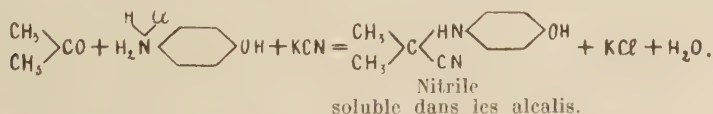
Il faut cependant mentionner que, suivant Auwers [148], certains phénols différents des naphthols (par exemple le m-xylénol ci-contre) donnent, tout comme ces derniers, sous l'influence des agents B, uniquement des produits « 1+2 — 1H₂O ». Mais ce fait n'infirme nullement notre hypothèse, car il est possible — nous allons l'examiner ultérieurement — que ces phénols soient, eux aussi, aptes à former des acétals. Ceci concerne encore les produits « 1+2 — 1H₂O » que Boehm [108], [121] a obtenus sous l'influence des agents B à partir du formaldéhyde et de quelques dérivés de la phloroglucine ainsi que Ullmann et Uermenyi [187], par union du formaldéhyde avec le β-anthrol.

Il importe toutefois d'ajouter que d'après Auwers [149] (voir également Fries et Kann [146], Zincke et Hohorst [147]) la formation de produits « 1+2 — 1H₂O » en présence de NaOH pourrait s'expliquer par le fait que les alcools-phénols « 1+1 » eux-mêmes, traités par cet agent de condensation, sont susceptibles de se transformer en produits « 1+2 — 1H₂O » suivant l'équation (pour le cas de la triméthylsaligénine par exemple) :



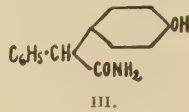
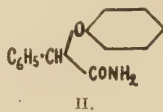
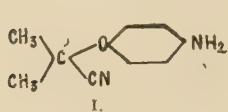
Il se formerait alors en premier lieu les alcools-phénols qui se transformeraient par la suite en produits « 1+2 — 1H₂O ».

Pour terminer ce chapitre, nous signalerons encore quelques résultats obtenus par Bucherer et Grolée [141], [350]. Ainsi que nous l'avons indiqué (p. 17, alinéa 11°), les condensations, effectuées par ces chimistes, du chlorhydrate du p-aminophénol ou de la p-anisidine avec le benzaldéhyde ou avec l'acétone, en présence de KCN, n'ont pas les caractéristiques de « réactions entre phénols et aldéhydes ou cétones ». Les deux chlorhydrates réagissent notamment comme amines et non comme phénols. Par exemple, dans le cas du chlorhydrate du p-aminophénol et de l'acétone, la réaction s'effectue ainsi :



(82) Il convient d'observer qu'en présence des agents A les naphthols (substitués) peuvent parfois fournir des produits « 1+1 », au lieu des acétals ou leurs isomères « 1+2 — 1H₂O » (cf. par exemple Rebek et Kramarsic [272], p. 83, alinéa g).

Cependant, si nous citons cet exemple, c'est que les auteurs ont recueilli, à côté du nitrile soluble, une petite quantité d'un autre nitrile, insoluble dans les alcalis. Bien qu'ils n'aient pu l'examiner plus à fond, Bucherer et Grolée admettent que c'est un isomère (I) du premier, et,

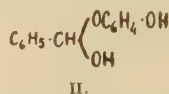
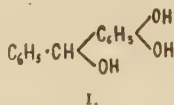


dans ce cas, les traits caractéristiques de « réaction entre phénol et cé-tone » se seraient conservés, ce nitrile ayant la constitution d'un *semi-acétal* « 1+1 » (cf. p. 67).

Ce résultat a amené les auteurs à faire, en présence de KCN, quelques expériences avec d'autres phénols :

Le benzaldéhyde et le phénol (celui-ci pris en excès, pour la décomposition du cyanure) leur ont fourni, au lieu du nitrile, l'amide de l'acide correspondant, à savoir le corps II (dérivé d'un semi-acétal « 1+1 ») provenant sans doute d'une saponification du nitrile formé en premier lieu. Sous l'influence de H_2SO_4 , concentré, l'amide se transforme en un corps isomère, soluble dans les alcalis, pour lequel Bucherer et Grolée admettent la constitution III (alcool-phénol « 1+1 » substitué).

En remplaçant le phénol par la résorcine, ces mêmes chimistes ont obtenu, au lieu du nitrile prévu, un composé amorphe, exempt d'azote, soluble dans les alcalis et fondant sous l'eau, dont l'analyse centésimale (C 72, 59 %; H 4,96 %) conduisit pour C, H et O, aux coefficients : $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{2,84}$. Les auteurs ne se prononcent pas sur la constitution de leur produit, mais il nous semble qu'il ne peut s'agir d'un autre corps que de l'alcool-phénol $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$, dont la formule développée répond à I (ou

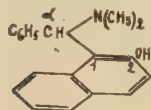


III.

peut-être de son isomère II, ce qui nous paraît toutefois moins probable), corps *identique* à celui obtenu par Michael [17], Pope et Howard [171] et Fabre [246] (voir p. 46 et 86, alinéa 3^e) à partir des mêmes composants, sous l'influence de divers autres agents de condensation. En effet, ses propriétés sont à peu près les mêmes que celles du produit des auteurs cités, et les nombres fournis par l'analyse (C 72, 59 %; H 4,96 %) étant conformes à la formule $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{2,84}$, le sont aussi (aux erreurs d'expérience près) à celle du carbinol $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (calculé : C 72,22 %; H 5,55 %). On pourrait être tenté d'admettre que le produit de Bucherer et Grolée soit l'acide III, formé par saponification complète d'un nitrile qui aurait pris naissance en premier lieu. Mais le taux en carbone calculé d'après cette formule (C. 68 83 %; H 4,91 %) ne concorde pas du tout avec celui établi par l'analyse.

En utilisant KCN, le benzaldéhyde et l'acide o- ou p-oxybenzoïque ou β -oxynaphtoïque, les auteurs n'ont pas obtenu de résultat positif.

Enfin, il convient de signaler, avant d'aborder le chapitre suivant, un travail de Littman et Brode [281], relatif aux condensations du benzaldéhyde simultanément avec le β -naphtol et une amine secondaire (diméthyl- ou diéthylamine, pipéridine) en l'absence d'un agent de condensation.



Il se forme des dérivés aminés du méthane, tels que le [α -diméthylaminobenzyl]-1-naphtol-2 (=phényl-diméthylamino-[oxy-2-naphtyl-1]-méthane; f. ci-contre) dans lequel on peut remplacer le groupement aminé, en chauffant avec du β -naphtol, par une deuxième molécule de celui-ci, pour obtenir ainsi le corps « 1+2 — $4H_2O$ ».

Nous ne citons cette publication de Littman et Brode qu'à titre indicatif, ne nous occupant pas, dans le présent travail, de ce genre de condensations. Celles-ci ont d'ailleurs fait l'objet des recherches de Betti qui, il y a une trentaine d'années, a publié une série de travaux les concernant (cf. entre autres M. Betti [102a], [108a], [108b], [120b], [127a], [143a]), d'où résulte que les amines primaires (par exemple l'aniline) ou l'ammoniac fournissent, à côté des dérivés du type ci-dessus, encore d'autres combinaisons. Parmi les phénols il n'y aurait que le β -naphtol qui serait susceptible de réagir ainsi, et les aldéhydes ne pourraient pas être remplacés par des cétones. Le formaldéhyde, en particulier, (voir [127a]), fournit des produits d'un type différent, et il fut également condensé avec le β -naphtol et l'hydroxylamine (voir [143a]).

CHAPITRE IV. — RÉSINES ARTIFICIELLES ALDÉHYDO- ET CÉTO-PHÉNOLIQUES

Nous allons terminer notre étude sur les condensations entre phénols et aldéhydes ou cétones par un bref aperçu concernant les résines synthétiques *obtenues à partir de ces corps*. Ainsi que nous l'avons mentionné dans l'introduction, il existe un nombre assez grand d'articles ou d'ouvrages traitant de telles résines, et c'est pourquoi nous ne nous étendrons pas longuement sur cette dernière partie. Notre but sera simplement de signaler les travaux, d'en dégager l'essentiel en nous attachant particulièrement au point de vue théorique, au besoin de rectifier quelques erreurs, et de présenter l'ensemble de la question en faisant également appel aux publications récentes.

§ 1. — Bakélites.

Avec les agents B, de même qu'avec les agents A (cf. p. 81, alinéa 20°), on peut obtenir des corps insolubles dans les alcalis et ne possédant pas, de ce fait, de caractère phénolique.

Ceci se produit, pour le cas du formaldéhyde, lorsque deux conditions, en particulier, sont réalisées : 1° on parle de quantités équimoléculaires

de composants ou mieux encore, on prend un léger excès de formaldéhyde; 2° on n'arrête pas la réaction au stade fournissant des alcools-phénols (dont la formation est indiscutable selon Barthélemy [229], puisqu'il a toujours retrouvé de la saligénine, dans les tuyauteries, à chaque nettoyage), mais on la mène plus loin en opérant à une température supérieure; quelquefois même, on termine dans un autoclave, où l'on envoie un gaz inerte sous pression. Plus le temps de chauffe est prolongé, plus grande est la complexité des molécules qui prennent ainsi naissance. On peut, du début à la fin, isoler des produits intermédiaires présentant un caractère phénolique décroissant, jusqu'à l'apparition d'un corps ne le possédant plus du tout.

Suivant Baekeland [160], [183], on peut diviser les réactions de ce genre en trois phases très distinctes; dans les deux premières se produit la condensation, dans la troisième (phase de durcissement final), une polymérisation a lieu :

I. — « Produit de condensation partielle » ou « produit initial » ou « produit A », ou « bakélite A ». Liquide, pâteux ou solide, mais fusible, et soluble dans NaOH ainsi que dans $C_2H_5.OH$, $CH_3.CO.CH_3$, etc. Constituerait un « anhydride partiel d'un alcool-phénol et du glycol méthylénique » (glycol méthylénique $CH_2 \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$: forme hydratée du formaldéhyde).

II. — « Produit de condensation intermédiaire » ou « produit B » ou « bakélite B ». Cassant quand il est froid, élastique quand il est chaud, mais infusible; il se gonfle dans l'acétone sans s'y dissoudre; il ne se dissout pas non plus dans d'autres solvants usuels; ne posséderait « plus de groupes oxhydryles, quoiqu'il puisse encore se combiner à NaOH ». Constituerait un « anhydride plus parfait par élimination totale d'eau ». La chaleur le transforme en « produit final C ».

III. — « Produit final de condensation » ou « produit final C » ou « bakélite C ». Infusible, insoluble et de dureté, de ténacité et de résistance maxima; nommé aussi par différents auteurs, « produit infusible ultime » ou encore « produit phénolique infusible de condensation », Constituerait un polymère de B, caractérisé par la « disparition totale des côtés actifs de la molécule ».

Lebach [163], [190] a donné respectivement aux produits I, II et III les noms génériques de « résols », « résitols » et « résites », noms universellement adoptés à l'heure actuelle. Baekeland et Bender [224], [424], pour désigner les résites, emploient encore le nom de « résinoïdes phénoliques ».

La contrepression dont nous venons de parler (p. 92) a été appliquée pour la première fois par Baekeland [160], [183]. Elle consiste à amener sur le mélange réactionnel un gaz inerte sous pression; qui permet l'emploi de plus hautes températures (160° environ) auxquelles la polymérisation marche rapidement, sans risque de donner naissance à des produits poreux. L'appareil utilisé est désigné sous le nom de bakéliseur.

En ce qui concerne les résites, d'après Hutin [201], [202] et Lebach [190], seuls l'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique chaud, à 66°Bé, ainsi que le brome peuvent les attaquer; les alcalis, même à 43° Bé, ne

les attaquent qu'à chaud et légèrement. Les résites peuvent être chauffées sans décomposition à 300°. Au-dessus de cette température, il se produit un commencement de pyrogénéation, mais sans flamme.

On peut utiliser, au lieu du formaldéhyde, un produit susceptible de lui donner naissance, tels que le paraformaldéhyde, l'hexaméthylène-tétramine $C_6H_{12}N_4$, etc. Lebach [163] fut le premier à indiquer ce fait. Citons encore l'examéthylènetétraminetriphénol (produit d'addition de l'hexaméthylènetétramine au phénol) mentionné par Baekeland [183] et Lebach [190].

Parmi les phénols utilisés d'une façon générale à ce genre de condensation, citons le phénol, l' α -naphtol et les crésols (dont l'isomère para semble ne pas fournir de bakélites proprement dites; voir Raschig [184]).

Lebach [163] et Baekeland [160], [183] ont été les premiers à constater que ces réactions fournissent les meilleurs résultats lorsqu'on utilise une *petite* quantité d'un agent B *faible*, par exemple d'ammoniaque. Baekeland [160] préconise l'utilisation de ces agents, en quantité inférieure au cinquième de celle qu'il faudrait pour transformer tout le phénol en phénate.

L'addition d'un agent de condensation est inutile lorsqu'on emploie l'hexaméthylènetétramine parce qu'elle donne naissance à la fois à du formaldéhyde et à de l'ammoniaque.

En chauffant des mélanges de phénol et de formaldéhyde à des températures suffisamment élevées, la production de bakélites peut avoir lieu même sans l'addition d'agents de condensation; cependant la réaction est alors trop lente pour qu'on puisse l'utiliser industriellement dans la plupart des cas. (Baekeland [183]).

Suivant Baekeland [183], l'utilisation des agents A, au lieu des agents B, tend à fournir des combinaisons secondaires fort gênantes, dont la présence diminue la valeur du produit final. De plus, lorsqu'il y a excès de phénol, on n'obtient pas le produit final infusible, mais des résines fusibles et solubles (différentes des résols) du genre des salirétines et des novolaks, connues également sous les noms de « succédanés de la gomme laque » ou de « résines phéniques », dont nous reparlerons dans un instant (p. 93, § 2). La présence d'une base, par contre, empêche la formation de cette sorte de résines fusibles et assure la formation des produits insolubles et infusibles, même s'il y a excès de phénol.

Néanmoins, dans des conditions convenables, les agents A peuvent être utilisés pour l'obtention des résites et apportent même quelques avantages à la réaction, en l'accélérant; voir à ce sujet par exemple Lebach [163], [190] qui n'ajoute l'agent A qu'au moment de la deuxième phase de la réaction, après avoir introduit de l'amidon dans le mélange. Le rôle de cet amidon est de modérer la vivacité de la réaction.

On peut également obtenir les résites en partant directement des alcools-phénols et du formaldéhyde (Baekeland [160], [183]). Il suffit d'utiliser 1/6 de molécule de formaldéhyde (ou une quantité équivalente d'un corps apte à le dégager) pour une molécule d'alcool-phénol. On peut d'ailleurs, comme nous le verrons (p. 97), remplacer les alcools-phénols par des quantités équivalentes de salirétines fusibles ou de novolaks.

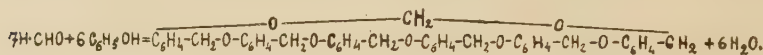
Nous n'allons pas nous étendre plus longuement sur l'obtention des bakélites. Nous ajouterons cependant que les bakélites (A, B et C), ont,

comme on le sait, de nombreuses applications industrielles. On emploie fréquemment les bakélites A à la confection de vernis; les bakélites B, pouvant contenir des matières de remplissage et susceptibles de se mouler, servent comme matières plastiques à divers usages : artistiques, électrotechniques, etc. Ces matières plastiques n'acquièrent leur dureté qu'après traitement au bakéliseur ou à l'étuve où elles se transforment en bakélites C. Pour de plus amples détails, on peut se reporter aux mémoires de : Baekeland [160], [162], [183]; Lebach [163], [190], [223]; Ullmann, Encyclopédie [194]; Barthélemy [229]; Scheiber [228]; R. O. Herzog, Technologie [245].

Cette diversité d'utilisation des bakélites est cause de leur production importante (sous différents noms) dans presque tous les pays, et du très grand nombre de brevets [164], [165], [365], [366] dont elles ont fait l'objet. Ces brevets ne diffèrent guère que par des détails concernant, par exemple, les quantités des agents de condensation utilisés, le genre des catalyseurs ajoutés pour augmenter ou diminuer la vitesse de la réaction, les différentes matières de remplissage mélangées à la masse réactionnelle, etc.

Comme nous venons de le dire, les bakélites portent les noms les plus divers. Voici quelques résites que Baekeland et Bender [224] citent dans leur mémoire : bakélite, résinite (suivant Lebach [163], ces deux corps sont identiques), redmanol, sipilite, condensite, amberite, faturane, formite, phénoforme, nuloïde, amberdeen.

Quant au mécanisme des réactions précitées, il est impossible de le déterminer actuellement avec précision. Du reste, divers auteurs sont à ce sujet d'avis différents. Baekeland [160] par exemple, en admettant que les bakélites C sont des polymères des bakélites B, proposait en 1909, pour représenter la formation de ces dernières, le schéma suivant dans le cas du phénol, et des schémas analogues dans ceux des créols :



Bakélite B, $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{O}_7$
ou anhydride de l'hexoxybenzyl-méthylèneglycol.

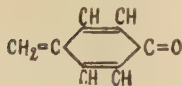
Cette formule attribuée à la bakélite B ne rend cependant pas compte de la résistance du produit final C aux agents chimiques et ne contient pas de complexes susceptibles de provoquer une polymérisation. Nous signalerons d'ailleurs (p. 98) une opinion plus récente de Baekeland (Baekeland et Bender [224], [424]) au sujet de la constitution des bakélites.

Mentionnons encore le mémoire où Raschig [184] admet, dans les premières phases de la réaction, une condensation entre des molécules d'alcool-phénol (para et ortho) formé en premier lieu. Cette condensation se produirait par union de l'oxydryle carbinolique d'une molécule d'alcool-phénol avec un hydrogène du noyau benzénique d'une autre molécule d'alcool-phénol (et non pas par union de l'oxydryle carbinolique avec le groupement phénolique d'une autre molécule, ce qui se présente dans la formule ci-dessus, proposée par Baekeland pour la bakélite B ou, comme nous le verrons à la p. 96, dans les formules admises pour les salirétines) :



Il y aurait ensuite combinaison entre elles de plusieurs molécules ainsi formées et enfin, par réaction mutuelle des oxhydryles phénoliques avec nouvelle élimination d'eau, l'apparition de la bakélite C. Du reste, l'auteur admet que le produit final n'est jamais homogène et contient presque toujours, à côté d'autres produits, du phénol libre.

Wohl et Mylo [185] considèrent les résites comme des produits de polymérisation de dérivés méthyléniques de la forme tautomère du phénol et représentent ces dérivés méthyléniques par la formule ci-contre.



Une telle interprétation concorde d'ailleurs beaucoup mieux avec les propriétés des résites que, par exemple, celle de Baekeland mentionnée plus haut.

W. Herzog et Kreidl [214] basent l'explication de leurs formules sur la théorie intéressante des groupements résinophores.

Scheiber [228], au sujet de la constitution des résols, ne serait pas, à la rigueur, défavorable à l'opinion de Raschig [184] (p. 94). Mais il donnerait, dans ce cas, la préférence à des formules se déduisant de la forme tautomère du phénol, envisagée déjà par Wohl et Mylo. A propos de la constitution des résites, nous mentionnerons l'avis de Scheiber à la p. 99.

Barthélemy [229] fournit quelques observations intéressantes, en essayant de considérer la formation des bakélites du point de vue de la chimie colloïdale.

Coster van Voorhout [206] déduit de ses recherches que la bakélite est principalement constituée de dioxydiphénylméthane (peut-être sous forme polymérisée) avec des traces de phénol et de formaldéhyde en solution solide colloïdale.

Nous reparlerons encore des bakélites dans un instant et nous verrons qu'il est également possible de les obtenir à partir d'autres aldéhydes ainsi qu'à partir des cétones.

§ 2. — Novolaks et salirétines.

Il existe un autre genre de résines artificielles formées par union des phénols avec le formaldéhyde ou avec un composé du méthylène équivalent (ainsi qu'avec d'autres aldéhydes ou avec l'acétone; voir p. 99 et 101).

Ce sont notamment les produits décrits par divers auteurs comme « succédanés de la gomme laque et d'autres résines naturelles », « résines phéniques », etc et que Baekeland [161], [183], [192], [224], [424] a désignés sous le nom général de « novolaks ». Ils s'obtiennent sous l'influence des *agents A* et sont caractérisés par leur fusibilité et leur solubilité. Ils se dissolvent, en particulier, dans les alcalis, l'alcool, l'acétone, etc.; quelques-uns d'entre eux, préparés de façon spéciale (voir p. 101) sont également solubles dans les hydrocarbures aromatiques. Les novolaks sont utilisées fréquemment, à la place des gommes laques naturelles et des copals, à la confection de vernis. Elles portent les noms les plus divers et, comme les bakélites, ont fait l'objet d'un très grand nombre de brevets [164], [165], [365], [366]. Scheiber [228] cite comme exemples de novolaks : la laccaïne, la novolak proprement dite, l'abalak, la sibolite, l'albertol, la métakaline, l'issoline et le bucheronium.

Conformément à l'idée de Baekeland et Bender [224], [424], Scheiber [228] admet que les novolaks se forment à partir de deux molécules de phénol pour une seule d'aldéhyde. L'indication, dans l'Encyclopédie de Ullmann [194], suivant laquelle les novolaks se formeraient à partir de quantités équimoléculaires de composants nous semble erronée. En tout cas, les novolaks diffèrent des résols qui sont également fusibles et solubles et que l'on peut, comme nous l'avons indiqué, obtenir non seulement sous l'influence des agents B, mais aussi sous celle des agents A, à condition toutefois de partir de quantités équimoléculaires de composants, ou mieux, en présence d'un excès de formaldéhyde.

Si, utilisant les agents A, on n'emploie pas un excès de phénol, on risque toujours de recueillir la novolak mélangée de quantités plus ou moins grandes de produits infusibles et insolubles.

C'est un fait connu depuis longtemps que les alcools-phénols (par exemple la saligénine que Piria [479], [480] avait obtenue pour la première fois par décomposition de son glucoside, la salicine), chauffés seuls ou avec un acide, donnent des anhydrides imparfaits, nommés salirétines et homosalirétines. La salirétine la plus simple est la saligénosaligénine. C'est un corps fusible, soluble dans l'alcool et la soude, qui provient de deux molécules d'alcool-phénol : $2 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - 1 \text{ H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2(\text{OH})$ (voir Piria [479], [480], [481], [482]; Moitessier [505]). La trisaligénosaligénine provient de quatre molécules d'alcool-phénol : $4 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - 3 \text{ H}_2\text{O}$ (voir Kraut [483]; Gerhardt [478]). L'heptasaligénosaligénine, de huit molécules : $8 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - 7 \text{ H}_2\text{O}$ (voir Beilstein et Seelheim [483]). Les deux dernières sont des anhydrides supérieurs ayant les propriétés de résines. L'homologue direct de la salirétine (saligénosaligénine), possédant d'ailleurs les propriétés de celle-ci, est la méthylsalirétine ou homosalirétine qui fond à $200-203^\circ$ (voir Schotten [497])⁽⁸³⁾. Notons que, par analogie, on peut appeler la bakélite B représentée par la formule de Baekeland [460] (p. 94) : anhydride du pentasaligénosaligénine-méthylèneglycol.

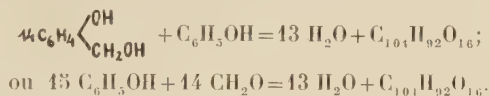
Baekeland [461], [483] considérait tout d'abord les novolaks précisément comme des « variétés de salirétines » (bien qu'il semble avoir, par la suite, changé d'avis; voir p. 98). Toutes ces « variétés de salirétines diffèrent seulement, les unes des autres, par leur degré de fusibilité, de solubilité ou de dureté et chacune de ces qualités peut être intensifiée ou diminuée à volonté par la présence de quantités plus ou moins grandes de phénol libre ». Il en est de même des novolaks.

Les « variétés de salirétines » et les novolaks contiennent, en effet, toujours du phénol libre. Elles peuvent être maintenues pendant longtemps à l'état fondu, sans devenir infusibles ou insolubles, ce qui les différencie des résols. Il faut néanmoins avoir soin de ne pas élever la température outre mesure et de ne pas éliminer l'excès de phénol qui se trouve incorporé dans la masse. La salirétine pure, exemple par conséquent de phénol, ne peut être gardée en fusion au delà d'un certain temps; car elle se polymérise et se transforme en un produit infusible. Notons de suite que d'après Baekeland [483] (voir également Baekeland et Bender [224]) ce produit, ou d'autres du même genre,

(83) Relativement aux combinaisons que nous venons de mentionner, on peut se reporter en outre à Beilstein, Handbuch der Organ. Chemie [513] et Meyer-Jacobson, Lehrbuch [524].

diffèrent néanmoins des bakélites C par leur dureté et leur ténacité moindres ainsi que par leur résistance plus faible aux agents chimiques et mécaniques et qu'ils ont probablement une structure compliquée, n'étant pas des espèces chimiques bien définies, mais des mélanges variables de plusieurs colloïdes.

Les dernières traces de phénol libre, contenues dans les « variétés de salirétines » ou dans les novolaks, sont énergiquement retenues par celles-ci et forment des solutions solides colloïdales avec elles. Baekeland [183] croyait même « à un moment donné, que cette petite quantité de phénol était chimiquement combinée ». Il envisageait, en effet, en 1909 (voir Baekeland [161]), la novolak comme une combinaison $C_{101}H_{92}O_{16}$ se formant de la manière suivante :



Les traces de phénol libre ne peuvent être éliminées que par des moyens purement physiques, par exemple un chauffage dans le vide ou à une température de 300 à 330°, ce qui entraîne toujours l'infusibilité de la masse.

Les novolaks peuvent être également obtenues soit en utilisant comme agent de condensation un oxy-acide (procédé de Blumer [115]; on peut trouver des détails chez Baekeland [160], [183]), soit sans addition d'agents de condensation (Story [134], Aylsworth [181]), soit enfin, en partant directement d'un alcool-phénol (De Laire [133]).

Ce dernier procédé consiste à préparer l'alcool-phénol au moyen d'une assez grande quantité d'un agent B (environ une molécule d'agent pour une molécule de phénol), ce qui, à vrai dire, n'est autre chose que la méthode de Mamasse-Lederer (voir p. 83), et de le résinifier ensuite par chauffage (provoquant une déshydratation) sous pression réduite. Ces deux opérations se font d'ailleurs simultanément. Remarquons toutefois que le produit obtenu, envisagé par Baekeland [160], [183] comme étant un novolak, devrait, à notre avis, être plutôt considéré comme une « variété de salirétine » (voir plus loin n. 98).

Gothelf a constaté au laboratoire de Baekeland [183] que, dans la formation de la novolak (phénol+formaldéhyde en présence de HCl), prend naissance de l'alcool oxybenzylique, qu'il a réussi à isoler (cf. p. 41).

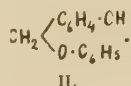
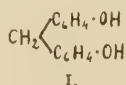
Nous avons déjà mentionné (p. 93) que les novolaks peuvent être transformées en résites par chauffage avec du formaldéhyde (ou ses équivalents). A vrai dire, elles se convertissent en premier lieu en une espèce de résols (le produit A ne peut être, d'après nous, identique au produit A obtenu directement; voir plus loin, p. 99), puis, après durcissement, en résites.

Dans la méthode directe d'obtention des bakélites, la quantité de formaldéhyde est suffisante pour donner naissance à un produit A; dans la deuxième méthode, cette quantité est insuffisante et c'est pourquoi il faut encore ajouter du formaldéhyde à la novolak. Suivant Baekeland [183], le produit final C est cependant le même, bien que le formaldéhyde ajouté réagisse également sur le phénol libre contenu dans la novolak.

Baekeland [161], [183], après avoir considéré les novolaks comme

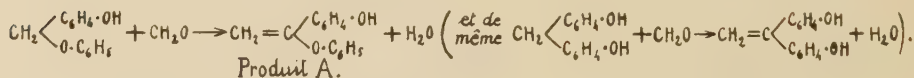
des « variétés de salirétines » contenant plus ou moins de phénol libre, semble avoir plus tard, avons-nous déjà dit (p. 96), changé d'avis à ce sujet :

Dans leur mémoire paru en 1925, Baekeland et Bender [224], [424] envisagent, en effet, les novolaks comme étant des mélanges constitués par : 1° du phénol libre; 2° du produits « 1+2 — 1 H₂O » : p-dioxydiphénylméthane (I) et 3° du produit « 1+2 — 1 H₂O » ou semi-acétal (cf. p. 66) : p-oxyphényl-phénoxy-méthane (II).



Il n'est, dans ces conditions, plus possible, comme l'avait fait au début Baekeland [160], [183], de classer certains corps fusibles (cette fusibilité étant causée par la présence de phénol libre) parmi les novolaks. Ainsi par exemple le corps résineux et fusible, obtenu d'après le procédé de De Laire [135] (voir p. 97) par déshydratation d'un alcool-phénol et contenant du phénol libre, ne peut aucunement être envisagé comme ayant une constitution analogue à celle attribuée par Baekeland et Bender aux novolaks. Au contraire, ce corps étant un anhydride imparfait d'un alcool-phénol et contenant du phénol libre, pourrait, par cela-même, être éventuellement considéré comme une « variété de salirétine ». Ces « variétés de salirétines » sont d'ailleurs susceptibles de contenir aussi d'autres corps : Baekeland [192] a réussi à en retirer 1 à 2 % de produit « 1+2 — 1 H₂O ».

Baekeland et Bender [224], [424] admettent que, dans la formation des résites (par la méthode indirecte), il y a tout d'abord une condensation entre la novolak et une molécule de CH₂O (ou son équivalent) pour donner le produit A :



Une polymérisation aurait ensuite lieu, qui fournirait le produit C :



Entre ces deux phases prend place une phase intermédiaire, fournissant un produit B qui ne serait autre qu'un mélange de C et A.

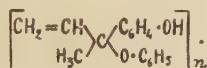
Les résites du commerce issues du formaldéhyde auraient ainsi la constitution



ou bien seraient un mélange de ces deux formes. Elles contiennent cependant toujours de petites quantités de phénol et d'agent de durcissement (CH₂<) non utilisés et des traces de divers produits intermédiaires qui sont essentielles à la production de résinoïdes.

Une des preuves les plus sérieuses de Baekeland et Bender en faveur d'une telle interprétation est qu'ils ont réussi à obtenir les résites en partant directement des corps « 1+2 — 1 H₂O » (dont plusieurs cristallisés) traités par CH₂O (ou ses équivalents).

Les résites qui proviennent des novolaks formées à partir d'autres aldéhydes, ou de cétones, auraient une constitution analogue, par exemple (I).



I.



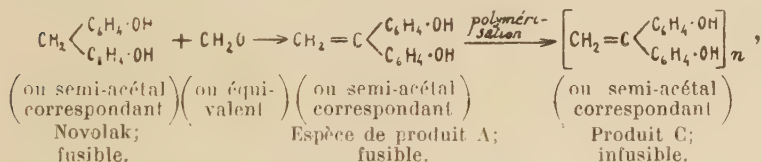
II.

Dans le cas d'un aldéhyde aromatique, nous ne voyons pas cependant comment la molécule de formaldéhyde pourrait s'attacher d'une telle façon, puisque, au lieu de s'unir au groupement méthylène ou méthyle, elle devrait le faire au groupement phényle.

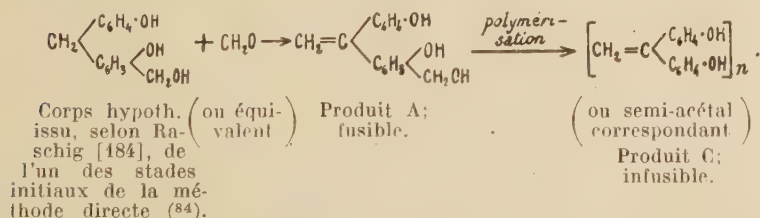
Il convient d'observer que l'opinion de Coster van Voorhout [206] (p. 95) sur la constitution de la bakélite se rapproche en quelque sorte de celle de Baekeland et Bender.

Scheiber [228], [426] considère ces formules de Baekeland et Bender comme vraisemblables, surtout, parce que, renfermant le reste II, elles s'adaptent à la théorie de groupements résinophores de W. Herzog et Kreidl [214] (p. 95).

Le même auteur remarque avec justesse que non seulement la méthode indirecte de formation des bakélites, mais aussi la méthode directe est compatible avec les considérations de Baekeland et Bender. Ainsi, d'une manière analogue à la méthode indirecte :



on peut écrire pour la méthode directe :



Si l'on accepte cette interprétation de Scheiber, les deux produits A ci-dessus sont différents. Mais, ainsi que nous l'avons mentionné (p. 97), Baekeland [183] indique que les produits finaux C, obtenus par les deux méthodes, sont identiques. Il faut donc admettre que, pendant les phases de polymérisation (qu'il est, à notre avis, plus rationnel d'appeler simplement phases de durcissement), les produits A se transforment petit à petit, pour fournir finalement le même produit C.

(84) Eventuellement à remplacer (ici comme dans la suite de la réaction) par un corps dont la molécule est plus lourde mais d'architecture semblable.

Dans le tableau suivant, nous résumons les différents stades de formation des résines formo-phénoliques, les formules étant données sous toutes réserves :

Méthode indirecte avec formation de novolaks.

Phénol en excès +
Formaldéhyde (ou équivalent), en présence
d'un agent acide.

Alcool - phénol :
 $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$

Novolak : $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ et phénol
libre. Fusible.

Novolak polymérisée; identique, peut-être, à la salirétine polymérisée. Infusible, mais moins résistante que le produit C.

Méthode directe.

Phénol + formaldéhyde (ou équivalent) en excès de préférence, en présence d'une petite quantité d'un agent basique.

Alcool - phénol :
 $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$

Produit du genre
 $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$. Hypothétique.

Produit A :
 $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$
Fusible.

Produit B : mélange de C et A
Infusible.

Produit C : $\left[\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right]_n$ et
 $\left[\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right]_n$. Infusible.

Méthode indirecte avec formation de salirétines.

Phénol + formaldéhyde (ou équivalent) dans certaines conditions, par exemple en présence d'une grande quantité d'un agent basique.

Alcool - phénol :
 $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$

« Variété de salirétine », c'est-à-dire salirétine du genre $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ contenant du phénol libre. Fusible.

Salirétine polymérisée; identique, peut-être, à la novolak polymérisée. Infusible, mais moins résistante que le produit C.

REMARQUES. — 1° Le groupe $\text{CH}_2 <$ représente le formaldéhyde ou son équivalent.

2° La transformation, par chauffage avec $\text{CH}_2 <$, des alcools-phénols ainsi que des novolaks et des « variétés de salirétines » en bakélites C est favorisée par la présence d'un agent basique (ou acide).

3° La transformation des novolaks en novolaks polymérisées ainsi que celle des « variétés de salirétines » en salirétines polymérisées se produit par l'action prolongée de la chaleur et est favorisée par la présence de petites quantités d'agents catalytiques tels que l'acide chlorhydrique.

Il existe différents moyens de rendre solubles les résines artificielles, non seulement dans l'alcool, mais aussi dans les hydrocarbures (le benzène par exemple) et les huiles, et ceci afin d'obtenir des produits plus universellement utilisables à la fabrication de vernis. Un de ces moyens consiste à mélanger ces résines fusibles à des résines naturelles, des acides résiniques ou leurs sels (résinates), etc., qui, au point de la solubilité, jouent le rôle d'intermédiaire entre la résine formophénolique d'une part, et le benzène ou l'huile d'autre part. Les albertols (du nom de leur auteur K. Albert), par exemple, sont précisément des corps obtenus par ce moyen et peuvent être utilisés à la place des copals. Scheiber [228] indique qu'il est également possible d'obtenir des résines solubles dans le benzène et les huiles, sans utiliser des résines naturelles, à condition d'employer des aldéhydes appropriés, tels que l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde et d'autres. —

En plus des articles et ouvrages consacrés aux résines aldéhydo- ou cétophénoliques et déjà cités dans ce chapitre, nous en donnons une liste dans la note ^(84a) ci-dessous. On peut se reporter encore à l'intéressant traité de Scheiber et Sändig [279], [474] où figurent également des données sur les résines furfurol- ou acroléine-phénoliques ^(84b).

Il est à noter, d'autre part, qu'on ne peut pas toujours prendre à la lettre les indications de certains manuels ou mémoires ^(84c). —

Enfin, pour terminer, il y a lieu de signaler que nous avons effectué une série d'essais afin d'obtenir une résine infusible, en traitant « l'acétone-résorcine » de Causse par le formaldéhyde. Nous en reparlerons dans la partie expérimentale (p. 142, note ⁽⁹⁹⁾).

^(84a) Baekeland [178], [182]; Beatty [386]; Jablonower [491]; Redman, Weith et Brock [193]; Hutin [199]; Bottler [204]; Wolff [209]; Herzog [210]; Baekeland et Harvey [211]; Sato et Sekine [212]; Ellis [213]; Claissen [220]; Sonnenschein [226]; Abonyi [238]; Scheiber [280]; Manfred [239] où l'on trouvera un certain nombre d'autres références.

^(84b) Cf. en outre à ce sujet les travaux mentionnés à la p. 8, alinéas A et C ainsi que le mémoire de Dufraisse [281a] sur Charles Moureu.

^(84c) Par exemple Baud [215]; Hutin [202]; Rowell [251].

DEUXIÈME PARTIE

(PARTIE EXPÉRIMENTALE)

ACTION DE L'ACÉTONE ET DE QUELQUES-UNS DE SES HOMOLOGUES SUR LA RÉSORCINE

Les résultats acquis dans la présente partie ⁽⁸³⁾ ont été énumérés dans l'introduction (p. 2 et suivantes). Aussi nous bornerons-nous, avant de décrire nos expériences en détail, à rappeler que, suivant les conditions opératoires, les produits obtenus sont différents en composition et structure.

Notre exposé est divisé en quatre chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — *Diméthyl-dirésorcine-méthane* (diméthyl-[tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane).

Nous y avons fait l'étude assez complète de ce tétraphénol et décrit quelques *produits prenant intermédiairement ou accessoirement naissance* au cours de sa formation; nous y avons, en outre, mentionné des essais relatifs à la préparation de combinaisons homologues du diméthyl-dirésorcine-méthane.

(83) Les résultats principaux de cette deuxième partie ont été l'objet de trois communications [429], [437], [464] faites devant la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux, aux séances des 9/XII 1926, 28/VI 1928 et 27/VI 1929.

CHAPITRE II. — *Dioxydiméthylxanthène* (dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène). *Sels d'oxonium qui en dérivent.*

En outre, nous mentionnons, dans ce chapitre, des essais d'obtention de composés homologues du dioxydiméthylxanthène.

CHAPITRE III. — *Méthyl-résorcinyldiméthylvinyl-carbinol* (méthyl-[dioxy-2,4-phényl-1]-[diméthyl-2',2'-vinyl]-carbinol) *et combinaisons homologues.*

CHAPITRE IV. — *Méthode chronométrique de dosage de l'acétone et de quelques-uns de ses homologues au moyen de la résorcine.*

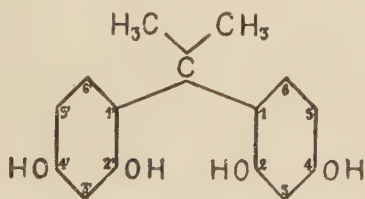
CHAPITRE PREMIER

DIMÉTHYLDIRÉSORCINEMÉTHANE

(DIMÉTHYL- [TÉTROXY-2,2',4,4'-DIPHÉNYL-1,1'] -MÉTHANE)

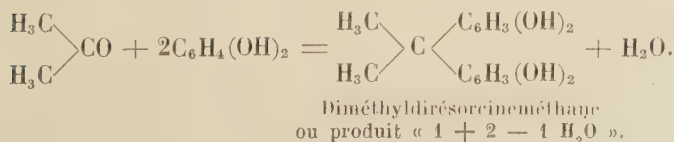
Par union de l'acétone avec la résorcine, sous l'influence d'agents de condensation acides et dans les conditions ci-dessous décrites, on recueille un composé tétraphénolique cristallisé.

Ce tétraphénol est le diméthyl-dirésorcineméthane, plus précisément le diméthyl-[tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane :



Diméthyl-[tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane.

La réaction s'effectue en plusieurs phases et il est possible d'isoler certains produits intermédiaires ou secondaires. Elle peut être traduite par le schéma global :



Notre but ayant été précisément l'obtention d'un dérivé « 1 + 2 — 1H₂O », nous avons cherché à réunir toutes les conditions favorables à une telle réaction.

Une série d'essais préalables, dans les conditions opératoires les plus variées, a montré que, par un choix judicieux de ces conditions, il est possible d'orienter la réaction dans le sens voulu, et que pour obtenir un rendement appréciable en produit « 1 + 2 — 1H₂O », il convient de le préparer de la manière suivante, qui n'est cependant pas la plus commode ⁽⁸⁶⁾.

§ 1. — Mode opératoire. Propriétés, dérivés et structure du diméthylidirésorcineméthane.

PRÉPARATION.

Dans un bocal à paroi épaisse et bouchant à l'émeri, on introduit 7 g (8,75 cm³) d'acétone, 40 g de résorcine (trois molécules pour une d'acétone environ, c'est-à-dire une fois et demie la quantité théorique) et 35 cm³ d'acide acétique cristallisable (7/8 à peu près du poids de résorcine mise en œuvre). Le récipient est fermé et agité pendant quelques instants. Bien que la résorcine ne se soit dissoute que partiellement, on ajoute alors 7 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (quantité égale à celle de l'acétone utilisée), en ayant soin de remettre immédiatement le bouchon que l'on fixe au moyen d'un fil de fer. Puis on agite jusqu'à dissolution presque complète de la résorcine et on met le bocal dans l'étuve, à une température de 85-95 degrés. On l'en sort une demi-heure après, pour vérifier si la résorcine est entièrement dissoute. S'il en reste, on agite de nouveau, jusqu'à ce que, dans la solution devenue plus foncée mais encore transparente, tout cristal ait disparu.

(86) D'autres modes de préparation seront exposés à la p. 107 et au § 3, p. 135 et suivantes.

Très souvent, au bout de 18 heures de chauffage, on trouve, dans la liqueur ayant pris une couleur rouge foncé (bordeaux), une grande houppe de cristaux, dont les aiguilles ont 1 mm environ d'épaisseur et jusqu'à 1 cm de longueur. La couleur rouge ou brun foncé du liquide et de la houppe provient de produits résineux dont nous reparlerons au § 4 (p. 143).

La houppe de cristaux ne se forme pas toujours avec la même rapidité. Habituellement, pour une température réglée entre 85 et 95°, sa formation exige environ 24 heures, mais peut être parfois beaucoup plus longue et demander deux à trois jours. En tout cas, après 18 heures de chauffe, il faut, à intervalles de quelques heures, vérifier si les cristaux sont déjà apparus. Quand on constate la présence de la houppe, on laisse encore le flacon 6 à 8 heures dans l'étuve, avant de l'ouvrir, puis on essore son contenu directement dans un récipient semblable ⁽⁸⁷⁾. L'attente ne doit cependant pas dépasser ce laps de temps, car les cristaux contiendraient alors trop de produits résineux et pourraient manifester un commencement de décomposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique contenu dans la solution (cf. § 2, p. 129).

Pour recueillir de nouvelles portions de diméthylidirésorcineméthane (voir p. 108), on chauffe et traite le filtrat encore une ou deux fois de la même manière que la solution primitive.

Les cristaux du premier jet sont traités à part, car ils contiennent beaucoup moins d'impuretés que ceux des portions suivantes et, par purification, peuvent être obtenus parfaitement blancs.

Il y a lieu d'ajouter qu'on peut aussi préparer le produit de condensation en l'absence d'acide acétique (en n'utilisant que de l'acide chlorhydrique) mais le composé obtenu est

(87) Il est commode d'effectuer les nombreux essorages ainsi que les lavages sur filtre, au moyen d'entonnoirs de Büchner; en particulier, ceux munis d'une plaque en verre poreux Iena G. 3 rendent d'excellents services.

alors moins pur. La substitution de l'alcool à l'acide acétique (avec usage d'un réfrigérant à reflux) semble, en revanche, donner de bons résultats.

PURIFICATION.

La purification du produit réactionnel s'effectue de la façon suivante :

1° On le fait recristalliser dans une faible quantité d'acide acétique glacial.

2° On le dissout dans un petit excès d'alcool concentré et on l'en précipite par l'eau (cristallisation troublée); cette opération est répétée une ou deux fois.

3° Pour décolorer les cristaux et achever leur purification, on les défèque par traitement à l'acétate de plomb. On les reprend à cet effet par l'alcool concentré et on y ajoute un peu d'acétate de plomb cristallisé qui se dissout facilement par chauffage, puis on précipite par l'eau. Le précipité est essoré et repris à chaud par une petite quantité d'alcool étendu (deux volumes d'alcool pour trois d'eau). La solution est filtrée et, après courte évaporation et refroidissement, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le plomb est précipité à l'état de chlorure, qu'on élimine par filtration. Après un repos plus ou moins prolongé, des cristaux absolument purs de notre produit apparaissent généralement dans le mélange hydroalcoolique. Pour les obtenir plus volumineux, on peut les faire recristalliser dans l'acide acétique étendu (deux volumes d'acide pour trois d'eau). Le rôle purificateur de l'acétate de plomb sera expliqué dans un instant (p. 109).

Comme nous l'avons dit, on peut recueillir, par nouveau chauffage à l'étuve de nos liqueurs mères, une ou deux portions de cristaux de deuxième et troisième jets. En tout cas, pour les obtenir, on n'a jamais besoin de chauffer plus de quatre jours. Quand enfin les cristaux ne se forment plus, on traite, par l'eau, la solution devenue pourpre foncé et pré-

sentant une fluorescence verte. Un corps épais, de couleur foncée, précipite alors. Il contient en majeure partie notre produit de condensation, des traces d'une résine provenant de la phase intermédiaire de la réaction, ainsi qu'une petite quantité de résines $C_{12}H_{10}O_3$ et $C_{24}H_{18}O_5$ (extrêmement peu de cette dernière).

Pour séparer les traces de la résine issue du stade transitoire de la réaction et dont nous reparlerons au § 3 (p. 134 et suivantes), on utilise le chloroforme qui la dissout à chaud.

Pour éliminer les résines $C_{12}H_{10}O_3$ et $C_{24}H_{18}O_5$ (sur la constitution desquelles nous reviendrons au § 4, p. 145) qui se dissolvent dans les mêmes solvants que le diméthylidirésorcinéméthane, nous employons l'acétate de plomb, en opérant comme pour la purification (décoloration) finale des cristaux du premier jet. Ce procédé repose sur :

1° l'insolubilité presque absolue du sel de plomb de la résine $C_{12}H_{10}O_3$ dans l'alcool, surtout dilué;

2° la solubilité, plus faible que celle de notre produit, du sel de plomb de la deuxième résine dans ce même alcool dilué;

3° la faible, mais non nulle solubilité de la deuxième résine dans l'eau.

Cette méthode peut ne pas complètement suffire, mais on y remédie alors facilement par l'emploi du noir animal.

RENDEMENT.

Après avoir recueilli toutes les portions partiellement purifiées, nous étions en possession de $13\text{ g} + 6\text{ g} + 2\text{ g} = 21\text{ g}$ de cristaux qui nous ont donné en fin de compte $16,5554\text{ g}$ ⁽⁸⁸⁾ de produit absolument pur, au lieu des $31,5\text{ g}$ théoriques, soit un rendement de 52,5 pour cent.

(88) Au sujet de la précision avec laquelle nous donnons ce chiffre, voir p. 120 et suivantes.

SOLUBILITÉ.

Le diméthylidirésorcinéméthane est à peine soluble dans l'eau même bouillante; il est insoluble dans l'essence et l'éther de pétrole, le benzène et le chloroforme.

Il se dissout bien dans l'acétone de l'éther, assez peu à froid dans les alcools éthylique et méthylique et dans l'acide acétique, très difficilement et à chaud dans le toluène et le xylène. Il est soluble dans le naphtalène fondu.

Il se dissout également dans la pyridine; la solution obtenue donne, par évaporation à l'air libre ou précipitation par l'eau, une substance huileuse de couleur foncée se transformant, au bout d'un certain temps, en cristaux. Cette substance est sans doute un produit d'addition du même type que ceux qui proviennent d'une opération analogue sur les phénols et les bases aminées (par exemple l'hydroquinone et la pyridine), produits qu'ont étudiés Baeyer et Villiger [521a] (cf. d'autre part la note ⁽⁵²⁾).

ACTION DES ALCALIS.

Le diméthylidirésorcinéméthane se dissout très facilement dans les alcalis. Abandonnées à elles-mêmes, les solutions alcalines, d'abord incolores, prennent une teinte de plus en plus brune avec un léger reflet violet, et par évaporation, laissent déposer de petites aiguilles du dérivé alcalin. Par addition d'un acide aux solutions alcalines fraîches, le produit primitif précipite.

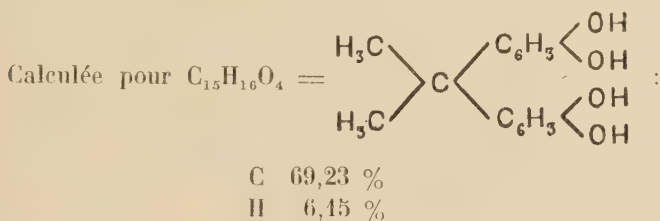
FUSION.

Le diméthylidirésorcinéméthane se décompose avant de fondre lorsqu'on le chauffe au contact de l'air en tube effilé : à partir de 170° environ, sa couleur fonce de plus en plus. Au fur et à mesure que la température s'élève, il y a décomposition progressive et formation, sur la paroi du tube, de

taches d'un brun violet, comme de l'iode sublimé. La décomposition, encore plus marquée au-dessus de 200°, est totale au delà de 300 degrés; la paroi du tube se recouvre alors complètement de taches foncées, et dans le fond se trouvent quelques traces d'une substance fondue, très foncée et opaque.

ANALYSE.

Les combustions du produit desséché au-dessus de KOH dans le dessiccateur, puis dans l'étuve à 110°, ont fourni les nombres suivants :



Trouvé :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	70,07	69,82	69,11	68,99	69,14 %
H	6,22	6,22	6,28	6,32	6,26 %

Les analyses ont porté sur des cristaux provenant de différentes préparations, à savoir : les analyses I et II sur des échantillons d'une même préparation; l'analyse III sur un échantillon d'une autre préparation; les analyses IV et V sur le produit d'une troisième préparation.

Nous n'avons pas voulu passer sous silence les résultats fournis par les deux premières analyses, bien qu'ils donnent, pour le taux en carbone, des valeurs trop fortes; les cristaux utilisés nous paraissaient, en effet, être tout aussi purs que ceux employés lors des combustions suivantes (pour l'analyse II, nous avons d'ailleurs fait recristalliser l'échantillon du produit ayant servi à l'analyse I); il est vrai que l'absence d'un point de fusion ne permettait pas la vérification facile et certaine de leur pureté.

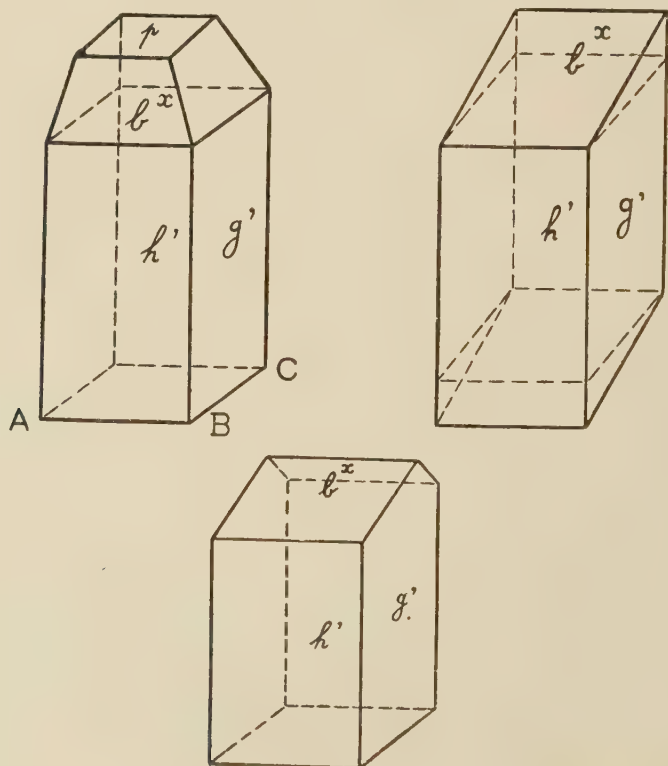
FORME CRISTALLINE.

Le diméthylidirésorcinéméthane, dissous dans l'acide acétique dilué chaud, se dépose, par refroidissement, en cristaux parfaitement blancs.

M. Manville, chargé des cours à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a eu l'obligeance d'en faire l'étude cristallographique, ce dont nous le remercions très vivement, s'exprime ainsi à leur sujet :

« Ils se présentent sous forme de petites aiguilles prismatiques de 5 mm de longueur sur une épaisseur moyenne de un quart de millimètre.

Leur détermination a été assez délicate et les mesures d'angles n'ont pu porter que sur les faces prismatiques; les cristaux présentent cependant des facettes pyramidales. Leur facies est donné dans les trois figures ci-contre :



MESURES DES ANGLES.

Faces.	Angles des normales observés.	
h'	138°,50'	— 87°,35'
g'	226°,25'	— 86°,55'
h'	313°,20'	— 89°,20'
g'	42°,40'	— 91°,40'
h'	134°,20'	

En raison de la difficulté des mesures sur des cristaux aussi petits, on peut admettre que ces angles sont droits. Le cristal appartient donc au système orthorhombique, car les dimensions suivant les arêtes AB et BC sont différentes. Le prisme est un prisme rectangle ».

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ.

Le diméthylidirésorcinéméthane se comporte d'une manière intéressante avec l'acide sulfurique concentré.

A froid, il ne se dissout qu'à peine, cependant l'acide verdit légèrement.

Par chauffage, le liquide prend une teinte brunâtre, cependant que les cristaux deviennent ternes et opaques et se dissolvent peu à peu, en donnant une solution qui fonce jusqu'à la couleur bordeaux et présente une faible fluorescence verte. L'addition de quelques gouttes d'eau exalte la fluorescence, mais avec un excès d'eau, le liquide perd sa couleur et dégage une odeur désagréable. Il abandonne en même temps un faible dépôt brun qui augmente par repos prolongé. Ce dépôt est un produit d'oxydation à rapprocher des oxyfluorones obtenues par Möhlau et Koch [81] et d'autres auteurs (cf. § 5, p. 28 de la première partie). L'oxydation est confirmée par l'odeur d'anhydride sulfureux que l'on peut discerner. Il est cependant impossible de prévoir actuellement la constitution de ce produit; en effet, cette oxydation

du diméthylidirésorcineméthane, qui contient un reste cétonique, ne peut pas être tout à fait analogue à celle des combinaisons qui, renfermant un reste aldéhydique, fournissent les oxyfluorones.

ACTION DU CHLORURE DE FER.

L'action d'une solution alcoolique de diméthylidisorcine-méthane (il ne se dissout qu'à peine dans l'eau bouillante) sur le chlorure ferrique en solution aqueuse ne donne lieu à aucune réaction colorée, telle qu'il s'en produit généralement par mélange de ce réactif aux solutions aqueuses des phénols.

ACTION DU BROME.

Par addition d'eau de brome à une solution alcoolique de diméthylidirésorcineméthane, apparaît un précipité. Ce dernier est un mélange de petits cristaux du produit primitif inaltéré et d'un dérivé bromé qui n'a pas encore été étudié. Il semble toutefois être différent du bromure, non étudié lui-même, obtenu par action du brome pur sur une solution acétique de diméthylidirésorcineméthane.

DÉRIVÉ BENZOYLÉ.

La solubilité de notre produit dans les alcalis et sa précipitation à l'état inaltéré, quand ces solutions sont neutralisées, permet déjà de conclure qu'il possède des oxhydrides libres. Ceci a été confirmé, en particulier, par la formation d'un benzoate préparé au moyen de la méthode de Schotten-Baumann ⁽⁸⁹⁾.

Le meilleur rendement en dérivé benzoylé nous a été fourni en utilisant les réactifs dans les proportions suivantes :

1 g de notre produit,
8,60 g = 7 cm³ de chlorure de benzoyle,
75 cm³ de NaOH à 10 %.

(89) Voir Hinsberg et Udranszky [306].

En admettant qu'il contient quatre oxydryles libres, il faudrait prendre, théoriquement, pour 1 g de notre produit, 2,13 g de chlorure de benzoyle; nous avons toutefois quadruplé cette quantité. Pour chaque cm³ de chlorure de benzoyle, nous avons pris un peu plus de 10 cm³ de lessive de soude à 10 pour cent.

On agite le mélange pendant quelques minutes, en le refroidissant sous le robinet et en lui conservant une réaction alcaline par addition éventuelle d'un peu de lessive supplémentaire. Quand la réaction est terminée, la solution, qui se prend en masse cristalline blanche, est essorée. Une addition de quelques gouttes de C₆H₅COCl au filtrat vérifie qu'il ne s'y forme plus de benzoate. On traite alors plusieurs fois l'éther-sel par une solution concentrée et chaude de carbonate de sodium, puis par de l'eau bouillante. Le benzoate ainsi lavé avec soin est grossièrement séché, puis dissous dans le chloroforme, d'où on le précipite sous forme de petits cristaux par addition d'alcool méthylique. On essore, on lave à l'alcool méthylique et à l'eau, on fait recristalliser et on sèche au dessiccateur.

Le poids en benzoate absolument pur était de 2,2235 g ⁽⁸⁸⁾, au lieu de 2,6 g théoriquement attendus, soit un rendement de 85,5 pour cent.

En appliquant, au lieu de la méthode de Schotten-Baumann, la méthode pyridinique de Einhorn [514], on obtient en majeure partie un corps facilement soluble dans les alcalis, probablement un dérivé incomplètement benzoylé; on ne recueille, par contre, qu'une quantité minime du dérivé précédemment obtenu par l'autre méthode de benzoylation, dérivé dans lequel tous les oxydryles (quatre, comme nous le montrerons dans un instant) sont acylés. La méthode de Einhorn ne convient donc pas pour le but que nous nous proposons.

Les plus beaux cristaux de tétrabenzoate sont obtenus dans un excès d'acide acétique glacial. Ce sont alors des houppes blanches, opaques, allongées et fournies. On obtient aussi une belle cristallisation dans l'acétone bouillante.

Ces cristaux se dissolvent :

- à froid : facilement dans le benzène;
très facilement dans le chloroforme;
- à chaud : assez peu dans l'acétone, le nitrobenzène et l'aniline;
plus abondamment dans l'acide acétique;
facilement dans le sulfure de carbone.

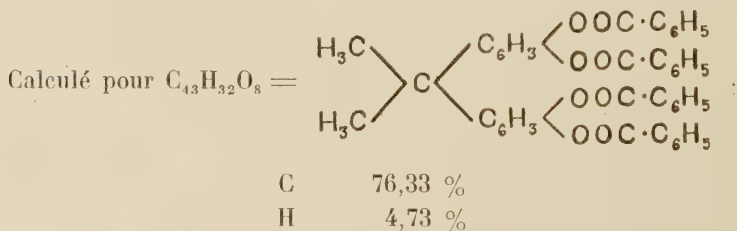
De plus, ils sont facilement solubles dans le naphthalène, un peu moins dans le phénol fondus.

Ils sont, par contre, insolubles dans l'eau, l'essence et l'éther de pétrole, les alcools méthylique et éthylique et l'éther.

Les solutions aqueuses d'alcalis n'agissent pas sur le tétrabenzoate, même à chaud.

Cristallisé soit dans le chloroforme (d'où on le précipite par l'alcool méthylique), soit dans l'acétone, il fond à 185-186° (sans correction); il commence à s'agglomérer dès 182 degrés.

Après dessiccation dans le vide sulfurique, puis dans l'étuve à 110°, il a fourni à l'analyse les résultats suivants :



Trouvé :

	I.	II.
C	76,19	76,23 %
H	4,95	4,96 %

Son poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie. Nous en reparlerons à la p. 123.

ETHER MÉTHYLIQUE.

Outre le benzoate, nous avons préparé également l'éther méthylique et, dans ce but, nous avons eu recours à la méthode très simple et très commode de Ullmann [519], [523], utilisant le sulfate diméthylique ⁽⁹⁰⁾.

Le meilleur rendement en éther méthylique fut obtenu en utilisant les réactifs dans les proportions suivantes :

1 g de notre produit,
3,90 g = 3 cm³ de sulfate diméthylique,
10 cm³ de NaOH à 10 %.

En admettant qu'il contient quatre oxhydrides libres, il faudrait prendre, théoriquement, pour 1 g de notre produit, 1,94 g de sulfate diméthylique ⁽⁹¹⁾; nous avons toutefois doublé cette quantité. Pour chaque cm³ de sulfate, nous avons pris un peu plus de 3 cm³ de solution de NaOH à 10 pour cent.

Tout comme dans la méthode de benzylation de Schotten-Baumann, on agite ce mélange, en ayant soin de lui conserver toujours une réaction alcaline par addition éventuelle d'un peu de lessive supplémentaire. La réaction étant terminée, le produit blanc, qui s'est rassemblé au fond du tube, est séparé, et on traite le filtrat par quelques gouttes de (CH₃)₂SO₄, pour vérifier qu'il ne se forme plus d'éther méthylique. Celui-ci est lavé soigneusement et à plusieurs reprises avec une solution concentrée et chaude de NaOH, puis avec

(90) L'emploi du sulfate diméthylique comme agent de méthylation (à froid) est le procédé généralement connu sous le nom de méthode de Ullmann, bien que, déjà beaucoup plus tôt, Dumas et Pelligot [477], Gorup-Besanez [484] ainsi que Claesson et Lundvall [498], [499] aient indiqué la possibilité d'utiliser ce réactif.

(91) Dans l'alcoylation des phénols à froid, chaque molécule de (CH₃)₂SO₄ ne cède qu'un groupe CH₃; en employant alors un phénol plurivalent, une molécule de sulfate méthyle un seul oxhydryle et non deux.

Le problème se présente autrement, d'après Graebe [526], lorsqu'on opère à chaud : le sulfate diméthylique cède alors ses deux radicaux CH₃; mais, d'autre part, le rendement est faible et la technique de la réaction beaucoup plus compliquée. Cf. également Lewis, Shaffer, Trieschmann et Cogan [558].

de l'eau bouillante. On le dissout ensuite dans l'alcool, d'où on le précipite, par une faible quantité d'eau, à l'état de cristaux, petits, mais bien formés. On filtre, on lave à l'eau, on fait recristalliser et on sèche au dessiccateur.

Le poids en éther méthylique absolument pur était de 1,110 g (⁸⁸), au lieu des 1,215 g théoriques, d'où un rendement de 91,3 pour cent.

L'éther tétraméthylique donne les cristaux les plus beaux dans l'acide acétique ou l'alcool pas trop étendus; ce sont de petits parallépipèdes droits, plats, tronqués et blancs.

Ils se dissolvent :

- à froid : modérément dans le nitrobenzène et l'aniline;
facilement dans l'acétone, l'éther, le sulfure de carbone et le benzène;
très facilement dans le chloroforme;
à chaud : assez facilement dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'éther de pétrole;
facilement dans l'acide acétique;
très facilement dans l'essence de pétrole.

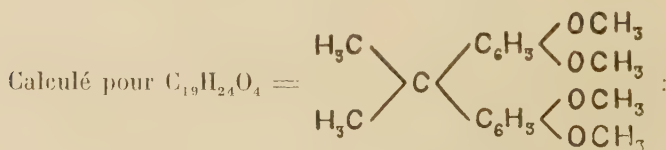
De plus, ils sont solubles dans le phénol et dans le naphthalène fondus.

Ils sont, par contre, insolubles dans l'eau.

Les solutions aqueuses d'alcalis n'agissent pas sur l'éther tétraméthylique, même à chaud.

Cristallisé soit dans l'alcool éthylique, soit dans l'acide acétique, il fond à 89,5-90,5° (sans correction).

Après un séjour dans le dessiccateur, puis dans l'étuve à 60°, il a donné à l'analyse les nombres suivants :



C	72,15 %
H	7,59 %

Trouvé .

	I.	II.	III.
C	71,70	71,92	71,78 %
H	7,79	7,69	7,73 %

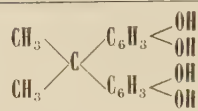
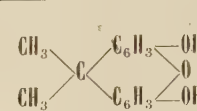
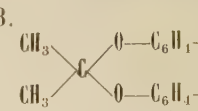
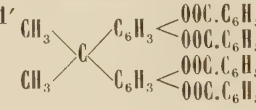
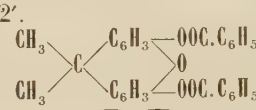
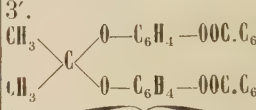
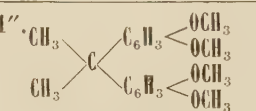
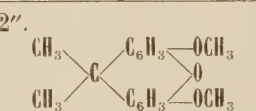
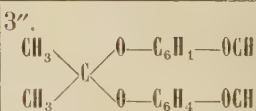
DISCUSSION DE QUELQUES FORMULES.

Les résultats des analyses de notre produit, de son benzoate et de son éther méthylique ne suffisent pas encore à prouver l'exactitude des édifices moléculaires que nous avons assignés à ces combinaisons. D'autres formules, correspondant à des compositions centésimales parfois même très rapprochées, pourraient également les représenter. Parmi les nombreuses formules pouvant être envisagées pour nos produits, on ne peut éliminer avec certitude que celles dont la composition centésimale accuse une différence notable avec nos résultats expérimentaux.

Considérons le tableau ci-joint. Outre la formule 1, les formules 2 à 6 (pour ne citer que celle-ci) peuvent être également envisagées pour notre produit de condensation. De même les formules pour le benzoate, qui y sont marquées de 1' à 6' et pour l'éther méthylique de 1" à 6".

Comme on le voit, la formule 2, par suite de l'écart considérable du taux en carbone, soit 4,96 %, est très peu probable et on pourrait déjà pour cette seule raison la rejeter⁽⁹²⁾. On peut faire la même remarque sur la formule 4 (différence des taux en carbone égale à 5,14 %). Les formules 5 et 6 sont peu probables: différentes en carbone, 1,50 % et 2,58 %; ces écarts

(92) Un second argument en faveur du rejet de cette formule est la non-fluorescence des solutions de notre produit, non-fluorescence incompatible avec une formule du type 2, dérivée du xanthène, renfermant un groupe pyronique fluorophore et des oxhydyles en positions 3,6 (éventuellement 4,8). Du reste, la raison qui nous oblige à éliminer purement et simplement la formule 2 est que nous avons obtenu le corps qui lui correspond, par anhydridisation de notre produit de condensation (voir chapitre II, p. 153). C'est effectivement un corps fluorescent dont l'existence et le mode de production constituent d'ailleurs une nouvelle preuve en faveur de l'attribution de la structure 1 à nos cristaux.

	1.  $C_{15}H_{16}O_4$ Diméthylhydrésorcinémthane.	2.  $C_{15}H_{14}O_3$ Anyride du produit 1.	3.  $C_{15}H_{16}O_4$ Acétal; isomère du produit 1.
Forme de la réaction	« 1 + 2 — 1 H ₂ O »	« 1 + 2 — 2 H ₂ O »	« 1 + 2 — 1 H ₂ O »
Taux calculé $\left\{ \begin{array}{l} C\% \dots\dots \\ H\% \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 69,23 \\ 6,15 \end{array}$	$\begin{array}{c} 74,38 \\ 3,79 \end{array}$	$\begin{array}{c} 69,23 \\ 6,15 \end{array}$
Rendement calculé à partir de 7 g. d'acétone	31 g. 4	29 g. 4	31 g. 4
Poids moléculaire calculé	260	242	260
REMARQUES	Formule confirmée par le résultat des analyses.	Différence en carbone très considérable, 4,95 p. 100 : formule très peu probable; pourrait déjà être rejetée. Voir note (92).	Formule compatible avec le résultat des analyses.
	1'.  $C_{43}H_{32}O_8$	2'.  $C_{29}H_{22}O_5$	3'.  $C_{29}H_{24}O_6$
Nombre des oxydyles benzoylés	4	2	2
Taux calculé $\left\{ \begin{array}{l} C\% \dots\dots \\ H\% \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 76,33 \\ 4,73 \end{array}$	$\begin{array}{c} 77,33 \\ 4,88 \end{array}$	$\begin{array}{c} 74,36 \\ 5,13 \end{array}$
Rendement calculé à partir de 1 g. de produit	2 g. 60	1 g. 86	1 g. 80
Poids moléculaire calculé	676	450	468
REMARQUES	Formule confirmée par les résultats des analyses et de la cryoscopie.	Différence en carbone assez grande, 1,12 p. 100 : formule peu probable; de plus et par suite de l'infériorité du rendement calculé sur celui obtenu et des remarques sur 2, peut être rejetée. Conclusion confirmée par la cryoscopie.	Différence en carbone grande, 1,85 p. 100 : formule peu probable; de plus et par suite de l'infériorité du rendement calculé sur celui obtenu, pourrait déjà être rejetée. Conclusion confirmée par la cryoscopie.
	1''.  $C_{19}H_{21}O_4$	2''.  $C_{17}H_{18}O_3$	3''.  $C_{17}H_{20}O_4$
Nombre des oxydyles méthylés	4	2	2
Taux calculé $\left\{ \begin{array}{l} C\% \dots\dots \\ H\% \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 72,15 \\ 7,59 \end{array}$	$\begin{array}{c} 75,55 \\ 6,66 \end{array}$	$\begin{array}{c} 70,83 \\ 6,94 \end{array}$
Rendement calculé à partir de 1 g. de produit	1 g. 215	1 g. 115	1 g. 107
Poids moléculaire calculé	316	270	288
REMARQUES	Formule confirmée par le résultat des analyses.	Différence en carbone et en hydrogène considérables, 3,75 p. 100 et 1,07 p. 100 : formule très peu probable; compte tenu en plus des remarques sur 2 et 2', les formules 2, 2', 2'' sont éliminées.	Différence en carbone assez importante, 0,97 p. 100 : formule peu probable; compte tenu en plus de l'infériorité du rendement calculé sur celui obtenu et des remarques sur 3', les formules 3, 3', 3'' sont éliminées.

DES FORMULES

4. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ Produit d'addition. « 1 + 1 » 64,28 7,14 20 g. 6 168 Différence en carbone très considérable, 5,14 p. 100 : formule très peu probable; pourrait déjà être rejetée.	5. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OH} \end{array}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ Anhydride issu du produit 4. « 2 + 2 - 1 H₂O » 67,92 6,91 19 g. 2 318 Différence en carbone grande, 1,50 p. 100, formule peu probable; argument cependant insuffisant pour le rejet.	6. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ « 1 + 1 - 1 H₂O » 72,0 6,66 18 g. 1 150 Différence en carbone considérable, 2,58 p. 100 : formule très peu probable; argument cependant insuffisant pour le rejet.	RÉSULTATS OBTENUS 69,42 } Moyennes 2,26 } de cinq analyses (**). Produit absolu pur: 16 g. 5554. Produit presque pur: 21 g.
4'. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OOC.C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OOC.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (*) 3 75,00 5,00 2 g. 85 480 Différence en carbone assez grande, 1,21 p. 100 : formule peu probable; de plus et par suite des remarques sur 4, peut être rejetée. Conclusion confirmée par la cryoscopie.	5'. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OOC.C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OOC.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{O}_9$ 4 75,20 5,17 2 g. 30 734 Différence en carbone assez importante, 1,01 p. 100; formule peu probable; argument et résultat de la cryoscopie encore insuffisants pour le rejet.	6'. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OOC.C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OOC.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 2 77,09 5,03 2 g. 39 358 Ni l'analyse ni le rendement n'indiquent le rejet de cette formule, imposé cependant par le résultat de la cryoscopie.	76,21 } Moyennes 4,95 } de deux analyses. Produit absolu pur: 2 g. 2235. 678 (par passage à la limite).
4''. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (*) 3 68,57 8,57 1 g. 250 210 Différence en carbone considérable, 3,23 p. 100 : formule très peu probable; compte tenu en plus des remarques sur 4 et 4' les formules 4, 4', 4'' sont éliminées.	5''. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 4 70,58 8,02 1 g. 176 374 Différence en carbone assez grande, 1,22 p. 100 : formule peu probable; compte tenu en plus des remarques sur 5 et 5', les formules 5, 5', 5'' sont éliminées.	6''. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 2 74,15 7,96 1 g. 180 178 Différence en carbone considérable, 2,35 p. 100 : formule très peu probable; compte tenu en plus des remarques sur 6 et 6', les formules 6, 6', 6'' sont éliminées.	71,80 } Moyennes 7,73 } de trois analyses. Produit absolu pur: 1 g. 440.

(*) Nous discutons ici les formules d'un dérivé tribenzoylé ou triméthylé bien que, dans nos conditions expérimentales, l'oxydhydrate carbinolique n'aurait pas été, selon toute vraisemblance, acylé ou alcoylé. Dans ce cas, les nombres calculés concorderaient d'ailleurs encore plus mal avec ceux fournis par l'expérience : calculé pour le dérivé dibenzoylé, C 73,49, H 5,31 p. 100, M. 376; pour le dérivé diméthylé, C 67,34, H 8,16 p. 100, M. 196.

(**) Voir p. 111.

sont trop faibles toutefois pour que, se basant sur eux seuls, on puisse rejeter les formules 5 et 6. Les analyses ne peuvent évidemment pas décider du choix entre les formules 1 et 3.

C'est alors que des considérations de rendement peuvent fournir d'intéressants renseignements :

La supériorité du rendement expérimental sur le théorique, calculé pour une certaine formule, permet déjà de conclure à l'impossibilité de celle-ci.

D'un autre côté, en raison des pertes manifestes inhérentes à la purification assez compliquée de notre composé, nous pouvons affirmer que le poids de produit obtenu a été en réalité bien supérieur aux 16,5 g que nous avons isolés (d'ailleurs, nous avons recueilli 21 g de substance presque pure) et, qu'en tout cas, nos pertes dépassaient certainement 18,1 g — 16,5 g = 1,6 g. Il en résulte que la formule 6, qui exige un rendement au plus égal à 18,1 g, est peu probable. Si l'on considère, de plus, la différence assez nette (2,58 %) entre le taux en carbone établi par les analyses et celui calculé d'après cette formule, on pourrait déjà conclure au rejet de celle-ci.

Mais c'est lors de la détermination de la formule du benzoate et aussi de celle de l'éther méthylique que les considérations de rendement nous ont été le plus utiles : par suite de la supériorité des rendements obtenus sur les rendements théoriques relatifs aux formules 2' 3' et 3'', celles-ci ne peuvent être retenues ainsi, dès lors, que les formules 2 et 3 dont elles dérivent.

D'ailleurs, les remarques inscrites dans le tableau développent cette discussion et indiquent comment on peut conclure, déjà par de seules considérations d'analyses et de rendements, à l'impossibilité corrélatrice des formules 2 à 6, 2' à 6' et 2'' à 6''.

Une confirmation de cette conclusion était pourtant à désirer et elle nous a été fournie, entre autres, par des mesures cryoscopiques.

MESURES CRYOSCOPIQUES.

Pour établir le poids moléculaire de notre produit de condensation, par voie cryoscopique, on se heurte à une difficulté : il est assez faiblement soluble dans les solvants cryoscopiques habituels, et les mesures effectuées sur des solutions acétiques trop peu concentrées donnent des abaissements de température pratiquement insuffisants. Leurs résultats n'auraient d'ailleurs pour nous qu'une importance secondaire, car presque toutes les formules devant être prises en considération, présentent des poids moléculaires très rapprochés, égaux même pour les formules 1 et 3 (voir le tableau).

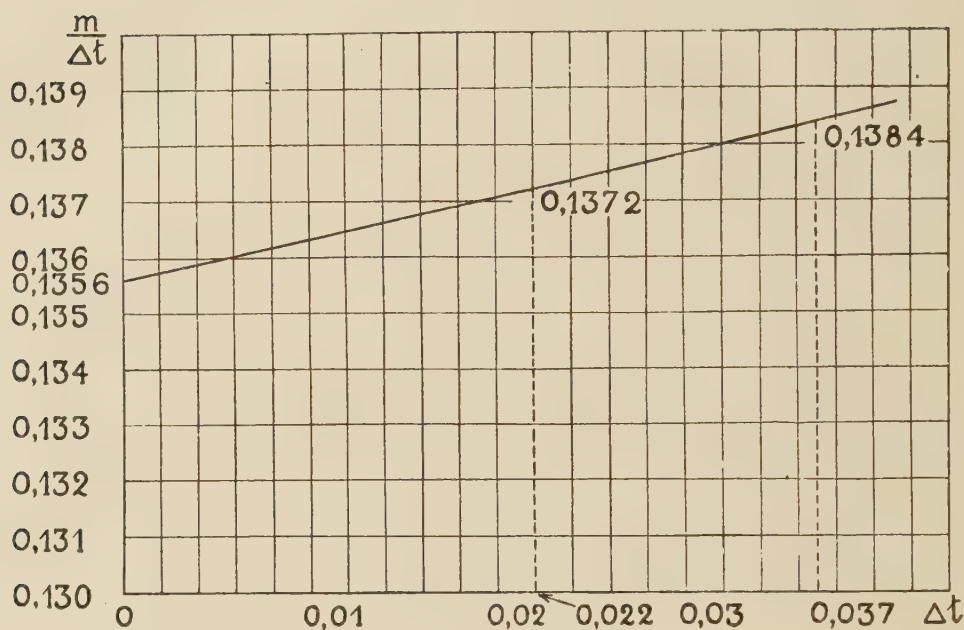
Par contre, parmi les dérivés de notre produit de condensation, se prêtant aux mesures, le benzoate était tout indiqué, car pour lui, comme on le voit dans le tableau, les poids moléculaires correspondant aux formules à envisager offrent d'assez grandes différences (quelques-unes dépassent 200). De plus, il n'y a pas à craindre, dans son cas, d'associations moléculaires.

Nous avons donc déterminé le poids moléculaire du benzoate en utilisant comme solvant le benzène. Il n'y est pas non plus suffisamment soluble pour permettre des mesures avec des concentrations relativement fortes; leurs faibles valeurs entraînent celles des abaissements de température et ceux-ci sont encore diminués du fait de la grosse masse de la molécule du benzoate. Nous avons cependant effectué les déterminations pour deux concentrations.

Point de congélation du benzène : 5,330°; constante cryoscopique du benzène : 50; poids moléculaire calculé pour un tétrabenzoate du diméthylidirésorcineméthane : 676.

Grammes de substance.	Grammes de benzène.	Abaissement de température observé.	Poids moléculaire trouvé.
0,0910	30,12	0,022°	682
0,1542	»	0,037°	692
$\frac{m'}{\Delta t'} = \frac{0,091}{30,12 \cdot 0,022} = 0,1372; \quad \frac{m''}{\Delta t''} = \frac{0,1542}{30,12 \cdot 0,037} = 0,1384.$			

Le passage à la limite est donné par la courbe :



d'où $\frac{m}{\Delta t} = 0,1356$ et $M = 0,1356 \cdot 400 \cdot 50 = 678$.

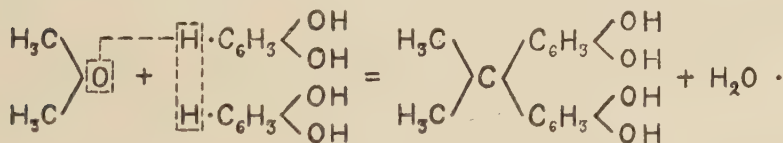
Ce résultat entraîne le rejet des formules 2', 3', 4' et 6'. Il n'entraîne pas absolument celui de la formule 5' qu'on doit néanmoins abandonner pour d'autres raisons (voir le tableau).

Enfin, avant de quitter ce sujet, mentionnons que nous n'avons pas encore achevé les essais en vue de déterminer le poids moléculaire du benzoate par voie cryoscopique, au moyen du naphthalène. Nous nous proposons également d'effectuer des mesures cryoscopiques de notre éther méthylique, ainsi d'ailleurs que de toutes nos combinaisons, en utilisant l'élégant et commode procédé de Fromm et Friedrich [547a] ou, si cela est possible, celui au camphre, dû à Rast [540a], [540b]. Il importe toutefois d'observer, qu'étant donné le peu d'écart entre les poids moléculaires correspondant aux formules à envisager (voir le tableau), la détermination des

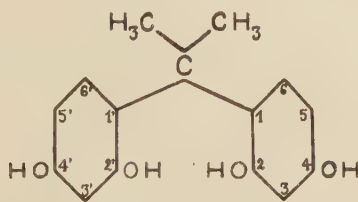
poids moléculaires de l'éther méthylique, comme du produit de condensation lui-même, ne présente pas un très grand intérêt.

ÉDIFICE MOLÉCULAIRE.

De l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer ressort nettement que, par action de l'acétone sur la résorcine, dans les conditions qui ont été précisées, prend naissance un tétraphénol, à savoir l'un des dirésorcinepropanes, plus précisément, l'un des diméthyl-dirésorcineméthanés ou diméthyl-tétroxydiphényl-méthanés, et que la condensation doit être exprimée d'après le schéma :



La formule développée de notre diméthyl-tétroxydiphényl-méthane est la suivante :

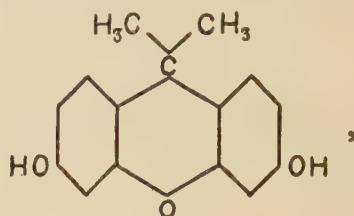


Diméthyl- [tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane.

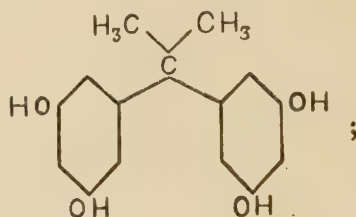
et on doit le désigner dès lors sous le nom précis de diméthyl-[tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane ⁽⁹³⁾. En effet :

(93) Par mesure de commodité, nous avons adopté le nom de diméthyl-dirésorcineméthane. Bien que peu précis, il ne semble pas prêter trop à confusion. On peut d'ailleurs le remplacer par celui de diméthyl-dirésorcinoyl-méthane (ou diméthyl-dirésorcinylméthane), en utilisant les termes de Claus et Ruppel [508] qui appellent « phényles » (phényle, naphtoyle, etc.) les restes de phénols, formés par soustraction d'un atome d'hydrogène nucléaire.

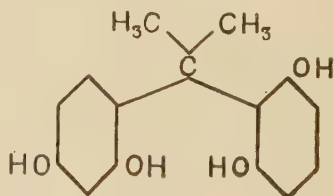
1° son anhydrisation en dioxydiméthylxanthène :



qui fait l'objet du chapitre suivant (p. 155), prouve que le reste cétonique se trouve greffé en ortho par rapport à l'un des oxhydryles de chacun des deux noyaux benzéniques, excluant ainsi la formule :



2° il n'y a aucune raison pour admettre que les deux molécules de résorcine, qui se trouvent pendant la réaction dans des conditions identiques, réagissent différemment, en fournissant le corps :

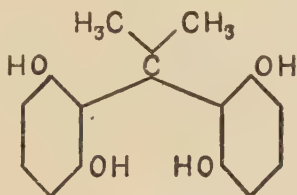


de structure asymétrique;

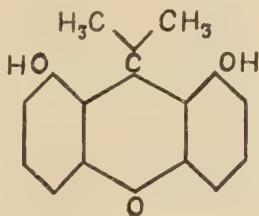
3° en règle générale, quand la position para relativement à l'oxhydryle du phénol est libre (cf. § 2, p. 19 de la première partie), c'est là que se fixe le reste cétonique (ou aldéhydique).

Les rares exceptions que l'on connaisse à cette règle sont dues aux conditions spéciales de la réaction, qui les expliquent d'elles-mêmes (cf. p. 21).

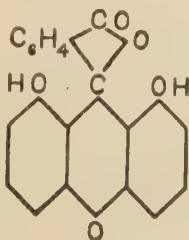
Néanmoins, en se basant uniquement sur cette règle générale qui n'est pas d'une absolue rigueur, on ne saurait exclure la constitution :



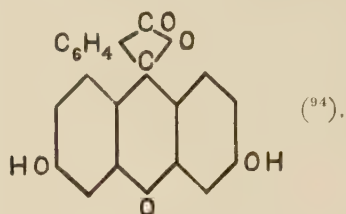
pour le diméthyl-dirésorcineméthane et :



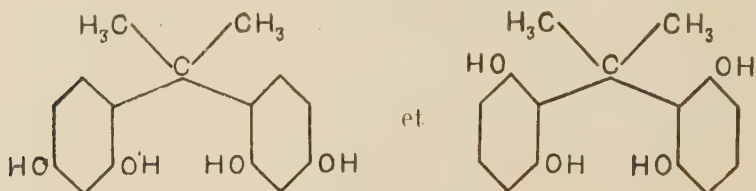
pour son anhydride (éther-oxyde), d'autant plus qu'un raisonnement de M. Dominkiewicz [538] (constituant une méthode indirecte mais plausible) tend à prouver que la fluorescéine (qui est également un dérivé hydroxylé du xanthène) doit être représentée comme suit :



et non, ainsi qu'il est universellement admis, par la formule :



Les arguments précités ne permettent donc pas encore de décider avec certitude entre les constitutions :



Cependant, grâce à une méthode directe que nous exposons ci-après, cette question est susceptible d'être tranchée.

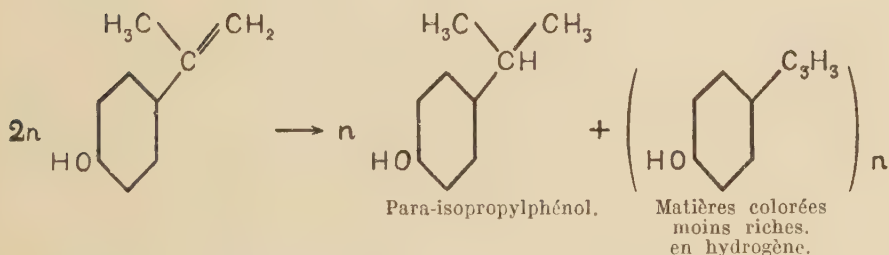
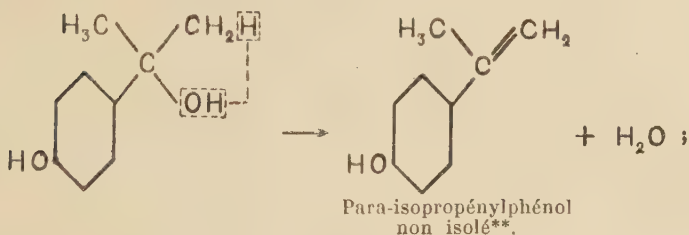
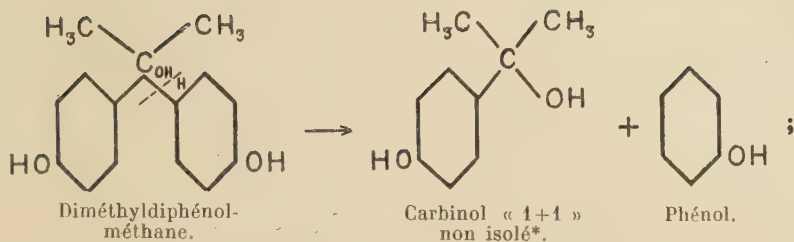
(94) Nous serons amené par la suite (p. 146) à reparler de la constitution de la fluorescéine.

Pas plus, d'ailleurs, que Dianine n'avait réussi à mettre l'hydroquinone en évidence lors de la décomposition hydrolytique de ses produits, nous n'avions pu constater la présence d'oxyhydroquinone dans celle du nôtre. Nous avons, par contre, isolé, à côté d'un corps cristallin, souillé de matières résineuses, une certaine quantité de *résorcine* et nous avons fait observer que nous ne pouvions encore nous prononcer sur le mécanisme de la formation de ce diphénol, laquelle est incompatible avec le schéma de Dianine.

Les nombreux essais que nous avons effectués par la suite ont conduit à des résultats en tous points semblables : le dédoublement hydrolytique de notre substance, réalisé par chauffage prolongé de celle-ci entre 120 et 130° environ, en tube scellé et en présence d'acide chlorhydrique concentré, ne nous a jamais fourni trace d'oxyhydroquinone, cependant qu'il nous a toujours permis de recueillir de la *résorcine* et une autre combinaison cristalline chargée en matières résineuses colorées, et douée de propriétés phénoliques. Ce second produit isolé était en quantité trop faible pour permettre d'achever sa purification, laquelle, assez compliquée, entraîne des pertes notables. Il n'a, de ce fait, pas encore été possible de le caractériser. Par contre, la *résorcine* a pu être identifiée par son point de fusion et ses réactions caractéristiques.

L'absence d'oxyhydroquinone, et surtout la production de *résorcine*, dans l'hydrolyse de notre substance, ne pouvant s'expliquer par le schéma de Dianine, cette hydrolyse semblait être d'un ordre différent.

Or, des magistrales recherches récemment publiées par J. Braun [463], résulte que la façon dont Dianine conçoit le dédoublement hydrolytique de ses produits n'est pas correcte. Ce dédoublement doit être, en réalité, formulé de la façon suivante :



REMARQUES :

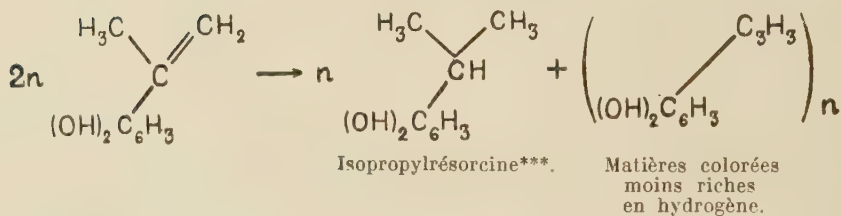
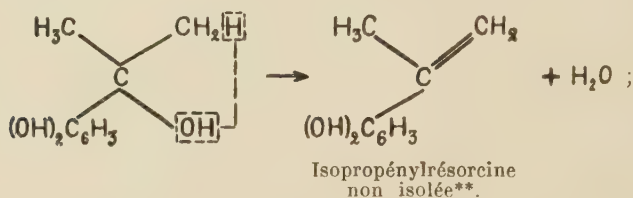
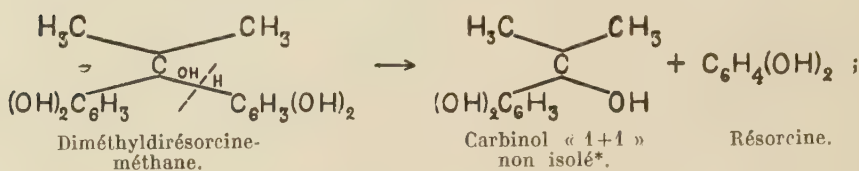
* Le carbinol « 1 + 1 » n'a pas été isolé lors de la décomposition hydrolytique. Mais, dans la synthèse même du diméthyl-diphénol-méthane, Dianine avait pu séparer un produit intermédiaire pour lequel il admettait comme vraisemblable une telle structure (cf. p. 48 de la première partie et note (*), p. 139).

** Le p-isopropénylphénol (ou mieux p-pseudoallylphénol : voir note (7°)) n'a pu être isolé mais, à sa place, Braun a retrouvé son dimère. De plus, on peut séparer des produits tout à fait analogues au p-pseudoallylphénol, comme l'a montré Braun, quand on utilise, au lieu du diméthyl-diphénol-méthane, par exemple le méthyléthyl-diphénol-méthane ou le diméthyl-dimétacrésol-méthane (cf. p. 59 et 80 de la première partie).

Il y a donc nulle production d'hydroquinone et, par contre, libération de phénol.

Avec le schéma de Braun, on s'explique, dès lors, parfaitement que, parmi les produits de coupure de notre combi-

naison, nous n'avons jamais trouvé d'oxyhydroquinone et, qu'à sa place, nous avons recueilli de la résorcine. Par analogie on peut écrire, en effet, la suite :



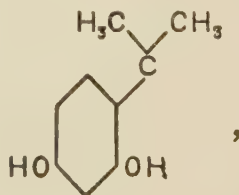
REMARQUES :

* Dans l'hydrolyse, nous n'avons pas mis en évidence le carbinol « 1 + 1 ». Mais, d'autre part, « l'acétone-résorcine » de Causse, obtenue par synthèse, est peut-être identique à un tel carbinol (cf. § 3, p. 137).

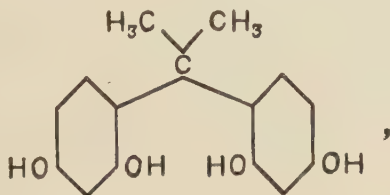
** Jusqu'ici nous n'avons pas encore pu vérifier s'il y a formation d'isopropénylrésorcine (pseudoallylrésorcine).

*** L'identité de l'isopropylrésorcine avec le corps cristallin que nous avons séparé est probable quoique non prouvée encore.

L'identification de notre produit cristallin de coupure établira s'il s'agit véritablement d'une isopropylrésorcine. Dans ce cas, et si cette dernière se révèle comme étant l'isomère para :



ce sera la preuve incontestable que la disposition des oxhydrides, dans la formule développée de notre produit de condensation de l'acétone avec la résorcine, est la suivante :



et que ce produit est bien le diméthyl-[tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane.

Nous ne croyons pas devoir terminer ce paragraphe sans signaler un fait dont l'intérêt pratique n'est pas négligeable.

Auwers et Schröter [339c], se reportant à une analyse du travail de Dianine, parue aux *Berichte*, affirment qu'il ne leur a pas été possible, en suivant le mode opératoire de l'auteur, d'obtenir des quantités appréciables de p-isopropylphénol par scission hydrolytique du diméthyl-diphénolméthane à l'aide de la soude (Dianine produit, en effet, l'hydrolyse de ses composés, selon les cas, soit au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, soit par fusion avec de la soude).

Or, nous avons pu constater, au contraire, qu'en observant strictement les indications de Dianine, telles qu'elles se trouvent dans l'original de son travail, la fusion alcaline donne de parfaits résultats. De nombreux essais nous ont toujours fourni de bons rendements en p-isopropylphénol, identifié par son point de fusion.

§ 3. — Combinaisons intermédiaires dans la formation du diméthyl-dirésorcineméthane et produits résultant de réactions accessoires entre l'acétone et la résorcine.

Mécanisme de la formation du diméthyl-dirésorcineméthane.

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre (p. 105), on peut, par une légère modification des conditions expérimentales, conduire la réaction entre l'acétone et la résorcine de telle sorte qu'il devienne possible de séparer quelques produits intermédiaires dans la formation du diméthyl-dirésorcineméthane, ou quelques composés accessoirement formés (ceux résultant de l'action des agents de condensation sur la résorcine seule feront l'objet du paragraphe suivant).

Si, par exemple, on chauffe les réactifs en vase clos à 70° environ (au lieu de 80-95°); si l'on prend pour *une molécule d'acétone, une seule molécule de résorcine* et non trois; si enfin, au lieu de la quantité relativement faible d'acide acétique, on en prend beaucoup et, qu'en revanche, on diminue la quantité d'acide chlorhydrique, il se dépose, déjà au bout d'une quinzaine d'heures, un peu d'une *poudre amorphe blanche*, soluble dans le chloroforme, mais *insoluble dans les alcalis*, l'eau, l'alcool et l'acide acétique.

Dans l'une des expériences que nous avons réalisées, nous avons utilisé les proportions suivantes de réactifs :

- 4 g de résorcine;
- 2,108 g = 2,65 cm³ d'acétone (une molécule pour une de résorcine);
- 8 cm³ d'acide acétique glacial (deux fois à peu près la quantité de résorcine mise en œuvre);
- 0,8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (le tiers environ du volume d'acétone utilisée);
- Chauffage en vase clos, à 70°, pendant quinze heures ou davantage.

D'autres essais furent tentés dans des conditions opératoires voisines; la quantité totale de poudre obtenue était néanmoins trop faible pour permettre d'en caractériser la nature. Son isolement est d'ailleurs rendu difficile par le fait qu'elle ne se laisse que très difficilement séparer par filtration et pas du tout; semble-t-il, par extraction. Un chauffage plus prolongé permet cependant d'accroître légèrement le rendement en cette substance, de sorte qu'en la préparant, d'autre part, sur une plus vaste échelle, nous comptons l'obtenir en quantité suffisante pour en faire un examen approfondi.

Si, après la quinzaine d'heures de chauffe, on ajoute de l'eau au liquide séparé de la poudre amorphe ci-dessus, il y a précipitation d'une résine qui n'est autre que « *l'acétone-résorcine* » de Causse [316], dont nous avons déjà parlé dans la première partie (p. 37, 49, 69). Plus le chauffage se prolonge, moins le filtrat, traité par l'eau, abandonne de cette résine; à sa place, on trouve de très belles houppes de cristaux allongés et transparents de diméthyl-dirésorcine-méthane.

Pour étudier le filtrat, de quinze heures en quinze heures de chauffe, par exemple, le plus commode est de procéder ainsi :

On précipite une prise d'essai par l'eau, ce qui donne une masse résineuse que l'on dissout dans l'alcool; la solution alcoolique est versée avec précaution dans un tube à essai rempli d'eau jusqu'au tiers et en la faisant couler le long de la paroi. Il se forme aussitôt un léger trouble et, au bout de 24 heures de repos, apparaissent de très beaux cristaux de diméthyl-dirésorcine-méthane, accompagnés, au fond du tube, d'un peu « d'acétone-résorcine ».

Les cristaux de diméthyl-dirésorcine-méthane ainsi obtenus, n'étant pas souillés de résines fluorescentes, se laissent beaucoup plus facilement purifier que ceux préparés suivant le mode opératoire décrit au § 1 (p. 106), mais il faudrait faire

durer la réaction trop longtemps pour en recueillir une quantité appréciable. D'ailleurs, le rendement en diméthyl-dirésorcineméthane (corps de la forme « $1 + 2 - 1 \text{ H}_2\text{O}$ ») ne peut être que très faible, dans ces nouvelles conditions expérimentales, puisqu'on ne met en œuvre qu'une seule molécule de résorcine pour une molécule d'acétone. Ce rendement est aussi diminué du fait de la formation de la poudre amorphe blanche, séparée après les premières quinze heures de chauffe, formation qui utilise une partie des réactifs.

Du reste, c'est peut-être la production de cette poudre amorphe qui permettrait d'expliquer celle du diméthyl-résorcineméthane dans ces conditions réactionnelles défavorables. En effet, on peut admettre que cette poudre renferme, moléculairement parlant, une proportion plus grande d'acétone que de résorcine, pour concevoir la formation simultanée d'un produit « $1 + 2 - \text{H}_2\text{O}$ » à partir de quantités équimoléculaires de composants.

Cette dernière réflexion nous incite à penser que la poudre amorphe ne serait pas un corps intermédiaire dans la formation du diméthyl-dirésorcineméthane, mais plutôt un composé issu d'une réaction secondaire. Par contre, la résine de Causse, qui se transforme, comme on l'a vu, progressivement en diméthyl-dirésorcineméthane, est, sans aucun doute, un produit intermédiaire dans cette formation.

Du reste, le diméthyl-dirésorcineméthane prend également naissance, ainsi que nous l'avons pu constater dans plusieurs essais, par chauffage, en vase clos, de la résine de Causse (obtenue par le procédé de cet auteur), en présence d'acide chlorhydrique concentré et de résorcine.

Dans certaines conditions que nous n'avons malheureusement pas entièrement notées, mais que nous espérons pouvoir reproduire (séjour du mélange réactionnel en vase clos durant plusieurs mois), nous avons pu recueillir un produit différent des précédents, mais en quantité extrêmement faible. Il est soluble dans l'alcool et dans les alcalis et cristallise en *petites lamelles rhomboïdales*, minces et transpa-

rentes, devenant, sous l'eau, ternes et opaques. Ce sont les seuls détails que sa faible quantité nous ait permis d'observer; aussi n'est-il, pour l'instant, pas possible de se prononcer sur son caractère de composé intermédiaire ou de produit secondaire.

Enfin, une combinaison, issue d'une réaction d'un ordre différent entre l'acétone et la résorcine, sera décrite au chapitre III (p. 185).

Quant au mécanisme de la formation du diméthyl-dirésorcinométhane, il se déduit des considérations que nous avons déjà exposées dans la première partie du présent travail (§ 13, p. 62 et suivantes) et sur lesquelles nous ne reviendrons pas. Ces considérations au sujet du mécanisme des condensations « $1 + 2 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$ » s'accordent avec tous les faits déjà acquis par différents auteurs, de même qu'elles s'adaptent parfaitement à nos résultats personnels.

QUELQUES REMARQUES A PROPOS DE « L'ACÉTONE-RÉSORCINE » DE CAUSSE.

Avant de terminer ce paragraphe, il y a lieu de compléter, par certains faits, les brèves indications que nous avons données jusqu'ici sur « l'acétone-résorcine » de Causse.

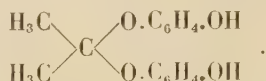
Cette combinaison se prépare très aisément par le procédé de l'auteur [346] : on dissout la résorcine dans un grand excès d'acétone et additionne la solution d'une quantité considérable d'acide chlorhydrique concentré qui provoque la précipitation presque immédiate de la résine; la réaction est effectuée dans un récipient ouvert, à la température ambiante.

Causse prétend que sa résine, après dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, s'obtient sous forme d'un produit cristallin anhydre. Nous avons dû constater, au contraire, que le produit, tel qu'on l'obtient après ces traitements, est amorphe et, de plus, hygroscopique et altérable à l'air.

L'auteur mentionne en outre qu'il pouvait également avoir « l'acétone-résorcine » avec une molécule d'eau de cristallisation; cependant, on ne trouve pas de différence entre les modes opératoires qu'il indique pour préparer son produit avec ou sans eau de cristallisation; personnellement, nos essais nous ont toujours conduit à la même et seule combinaison amorphe, retenant obstinément de l'eau.

Nous n'avons pu confirmer non plus, entre autres faits, la soi-disant insolubilité de la résine dans le chloroforme : elle s'y dissout très bien à chaud, et nous utilisons même ce solvant pour la séparer du diméthylidirésorcineméthane (§ 1, p. 109).

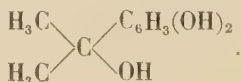
Causse assigne à son produit la structure d'un acétal :



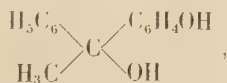
Or, bien qu'un examen approfondi, d'ailleurs peu aisé, de « l'acétone-résorcine » (produit amorphe, comme nous l'avons dit, avide d'eau et altérable à l'air) n'entre pas dans le cadre du présent travail, certains faits tendent déjà à prouver que la formule adoptée par Causse est erronée ou, tout au moins, qu'elle ne repose pas sur des arguments valables. Du reste, ces mêmes faits peuvent servir de base pour élucider la véritable constitution de « l'acétone-résorcine ».

Remarquons tout d'abord, qu'en plus des quelques inexactitudes que nous venons de relever dans le mémoire de Causse, divers autres points, signalés dans la première partie du présent travail (§ 6, p. 36 et p. 49), obligent à faire certaines réserves sur les acétals de cet auteur.

On conçoit d'autre part que l'aptitude de « l'acétone-résorcine » à donner naissance au diméthylidirésorcineméthane (voir p. 136), tout en n'excluant pas pour elle la possibilité d'une formule d'acétal, soit également compatible, par exemple, avec une formule de carbinol « 1 + 1 » :



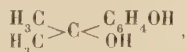
En effet, de même que la transposition d'un acétal « 1 + 2 — 1 H₂O » en produit de condensation correspondant (répondant au même symbole « 1 + 2 — 1 H₂O ») est une chose possible et même prouvée dans un cas (Claisen [31], [32] l'effectua avec son acétal provenant du β-naphtol et du benzaldéhyde; cf. p. 39), de même le passage d'un carbinol « 1 + 1 » à un produit de condensation « 1 + 2 — 1 H₂O » est une réaction connue, sinon assez courante, qui a lieu dans des conditions expérimentales semblables à celles que nous avons utilisées pour transformer la résine de Causse en diméthyl-dirésorcineméthane. C'est ainsi que Zincke et Wugk [359] (voir p. 49), pour ne citer que ce cas, ont converti le carbinol :



issu de l'acétophénone et du phénol, en produit de condensation « 1 + 2 — 1 H₂O ». D'autres exemples, dus en particulier à Dianine [313] ⁽⁹⁶⁾, Pauly et Schanz [218], Pope et Howard [171], [172], sont mentionnés aux pages 48, 49 et 69 de la première partie.

Il convient de signaler, avant de poursuivre ces remarques, que nous avons repris les expériences de Causse sans avoir eu connaissance d'un travail de Schmidlin et Lang [373], dans lequel ces auteurs avaient déjà étudié « l'acétone-résorcine ».

(96) Le produit obtenu par Dianine, dans certaines conditions expérimentales, à partir de l'acétone et du phénol, et transformé ensuite en combinaison « 1 + 2 — 1 H₂O » (diméthyl-diphénolméthane), était considéré par l'auteur comme un carbinol



bien qu'il n'ait pu prouver sa constitution d'une façon rigoureuse.

Le fait de la production de ce composé intermédiaire dans la formation du diméthylphénolméthane semble avoir échappé à la connaissance de la plupart des chercheurs qui se sont occupés de la matière. Cependant, comme nous avons pu le constater dans plusieurs essais, en observant strictement les indications de Dianine, telles qu'elles se trouvent dans l'original de son travail, ce corps s'obtient facilement.

Mais il se trouve que les conclusions de ces chimistes ne sont en accord avec les nôtres qu'en ce qui concerne un seul point, à savoir qu'ils obtiennent un produit amorphe, et non cristallin, comme le prétend Causse.

Par contre, leurs conclusions diffèrent des nôtres en ce qui suit :

Se basant sur leurs analyses ainsi que sur le rendement obtenu en « acétone-résorcine », Schmidlin et Lang attribuent à ce produit, *desséché dans le vide*, la formule $C_{12}H_{14}O_2$ et affirment qu'il résulte de l'union de deux molécules d'acétone et d'une molécule de résorcine avec perte de deux molécules d'eau (« $2 + 1 - 2 H_2O$ »). Il y a cependant, entre le taux en carbone calculé d'après cette formule et celui que font ressortir les combustions effectuées par Schmidlin et Lang, une différence de presque 1,5 %, ce qui prouve, soit que les analyses sont inexactes, soit que la formule $C_{12}H_{14}O_2$ est erronée, soit enfin que ni les analyses, ni la formule ne sont conformes à la réalité. De plus, le produit fond, d'après les auteurs, entre 230 et 240° (97) et cet écart de 10° porte à croire que le produit pouvait ne pas être pur.

Or, personnellement, nous n'avons pas réussi à dessécher complètement « l'acétone-résorcine » dans le vide : la combinaison retient obstinément de l'eau; au surplus, elle s'altère facilement au contact de l'air. Pour ces deux raisons, les combustions nous donnèrent des valeurs variables d'où nous ne pouvions, dès lors, tirer aucune conclusion certaine, encore qu'elles fussent plutôt conformes à une structure de carbinol « $1 + 1$ », qu'à celle adoptée par Schmidlin et Lang.

L'impossibilité de dessécher complètement « l'acétone-résorcine » ne nous permettait pas non plus de déterminer le rendement réel de la réaction, ni le point de fusion véritable du produit. Celui-ci fondait toujours, comme chez Schmidlin et Lang, dans un intervalle de plusieurs degrés.

(97) Notons pour mémoire que Causse indique pour point de fusion : 212 degrés.

intervalle variable avec les échantillons et compris, chez nous, entre les températures extrêmes de 236 et 251 degrés.

Des analyses de Schmidlin et Lang, qui déjà ne cadraient pas trop bien avec la formule adoptée par eux et portaient, au surplus, sur un produit *desséché uniquement dans le vide*, *on ne peut donc*, d'après nous, *tirer aucune déduction valable*. Il en est de même de leurs considérations au sujet du rendement en produit soi-disant sec, considérations sur lesquelles les auteurs appuient surtout leurs conclusions.

Du reste, à propos de ce rendement, il importe d'observer que Schmidlin et Lang prétendent avoir obtenu à partir de 20 g de résorcine 35 g de produit sur les 37,8 g calculés d'après leur formule $C_{12}H_{14}O_2$ (« $2 + 1 - 2 H_2O$ »).

Or, si on refait le calcul, on constate que le poids théorique de produit $C_{12}H_{14}O_2$ n'est pas 37,8 g mais seulement 34,5 g.; les auteurs auraient donc recueilli une quantité (35 g.) de produit *supérieure à la quantité théorique* !

Cette erreur provient sans doute de ce que les auteurs ont effectué leurs calculs d'après la formule $C_{12}H_{16}O_3$ (« $2 + 1 - 1 H_2O$ »), qu'ils mentionnent simplement à titre de comparaison (elle exige 6,58 % de moins en carbone que la formule « $2 + 1 - 2 H_2O$ ») ⁽⁹⁸⁾. Mais comment s'expliquer les 35 g de corps obtenu? Le plus vraisemblable est qu'ils contenaient de l'eau.

Comme nous l'avons dit, pour obtenir « l'acétone-résorcine » dans un état de dessiccation parfait, permettant d'effectuer des analyses exactes et de déterminer le rendement réel de la réaction par pesée du produit obtenu, on ne peut se contenter d'un simple séchage dans le vide. Peut-être un chauffage dans un courant d'anhydride carbonique, d'hydrogène ou d'azote conduira-t-il à un résultat meilleur, ou

(98) Notons en passant que l'un de nos produits, cristallin (différent de celui de Causse) possède effectivement la formule globale $C_{12}H_{16}O_3$, et que nous lui assignons précisément la forme « $2+1 - 1H_2O$ ». Ce produit sera décrit au chapitre III, p. 185.

encore une distillation du produit sous pression réduite; essayer d'obtenir quelque dérivé caractéristique et plus facilement identifiable, pourrait également être utile ⁽⁹⁹⁾.

En tout cas, le problème de la constitution de « l'acétone-résorcine » reste momentanément non résolu, bien que les raisons que nous avons données (p. 136 et 140) rendent, pour elle, assez plausible la structure d'un carbinol « 1 + 1 » ou, à la rigueur, d'un anhydride (éther-oxyde) de celui-ci, analogue à ceux mentionnés par Dianine [313] (p. 48).

Sans aucun doute, la forme « 2 + 1 — 2 H₂O », attribuée par Schmidlin et Lang à « l'acétone-résorcine », leur a été suggérée par le fait qu'ils avaient précédemment obtenu, à partir de l'acétone et de la résorcine, une combinaison moléculaire :



(F. 28°) dont le rapport stoechiométrique des composants est précisément de 2 à 1.

Ils affirment, en effet, qu'en principe, dans les produits de condensation, les rapports stoechiométriques des composants doivent être les mêmes que dans les combinaisons moléculaires correspondantes (ce que nous n'avons d'ailleurs nullement l'intention de contester); aussi est-il plausible d'admettre qu'ils ont décidé, dès avant d'avoir examiné le produit de condensation, que celui-ci, c'est-à-dire « l'acétone-résorcine », devait renfermer les composants dans le rapport de 2 à 1 et non dans un autre. De la courbe de fusibilité, au moyen de laquelle ils établirent la valeur du rapport stoechiométrique dans leur combinaison moléculaire ⁽¹⁰⁰⁾, il

(99) Il est intéressant de noter par ailleurs que nous avons trouvé à la résine de Causse la propriété de se convertir, par chauffage prolongé avec du formaldéhyde en présence d'une petite quantité d'un agent de condensation alcalin, en un produit résineux résistant, très dur, infusible et insoluble, susceptible peut-être de s'obtenir transparent et de présenter ainsi un intérêt industriel. Les expériences tentées dans ce sens vont être poursuivies.

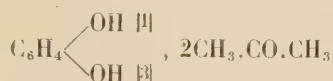
(100) Ajoutons à titre d'indication que l'emploi des diagrammes thermiques des systèmes organiques (Holleman, Guye, Baume, etc.) a été fait entre

ressort d'ailleurs que cette combinaison est la seule existante et qu'il ne peut y avoir par conséquent qu'un unique produit de condensation entre l'acétone et la résorcine.

Telles sont probablement les causes de l'examen assez superficiel du produit qu'ont effectué les auteurs.

Il est d'ailleurs nécessaire de montrer de grandes réserves dans l'application générale du principe de concordance énoncé par Schmidlin et Lang (ceux-ci, du reste, en conviennent).

Ainsi, dans le cas qui nous occupe, l'existence, d'après la courbe de fusibilité, d'une seule combinaison moléculaire :



(dont nous avons d'ailleurs obtenu, comme il a déjà été signalé à la note ⁽⁹⁸⁾, le produit de condensation correspondant; cf. chapitre III, p. 185) n'est pas conforme à la production du diméthyl-dirésorcineméthane (voire de son dérivé xanthénique) non plus qu'à celle de deux autres composés intermédiaires ou secondaires.

De même, certains produits de condensation obtenus par d'autres chimistes ne concordent pas du tout avec les combinaisons moléculaires respectives que Schmidlin et Lang déduisent de l'étude des diagrammes thermiques, et qui sont, d'après ces diagrammes, les seules existantes. Par exemple les produits de condensation de Fabinyi et Széki [346], [347], résultant de l'union de l'acétone avec la pyrocatechine ou avec le pyrogallol (cf. p. 64) ont la forme « 3 + 2 — 3 H₂O » et celui de Wittenberg [289] (p. 38), issu de l'acétone et du pyrogallol, la forme « 4 + 4 — 4 H₂O », alors que les rapports stoechiométriques, dans les combinaisons molé-

autres par Dischendoerfer [264]. Grâce à eux, cet auteur a établi la valeur du rapport stoechiométrique dans une combinaison moléculaire de β -naphtol et de m-nitrobenzaldéhyde. Cf. également Dischendoerfer et Nesitka [265].

culaires de Schmidlin et Lang sont de 4 à 1 dans le cas de l'acétone et de la pyrocatéchine et de 3 à 1 dans celui de l'acétone et du pyrogallol.

Enfin, l'étude des produits de condensation qu'ont obtenus à partir de ces composants Schmidlin et Lang eux-mêmes (cf. p. 73, alinéa 6°), bien que n'ayant pas été poussée à fond, a cependant permis aux auteurs de conclure que les constitutions de leurs produits ne correspondaient pas mieux à celles des combinaisons moléculaires.

Dans beaucoup de cas semblables, Schmidlin et Lang [373], [384], [480] expliquent l'exception à leur règle générale. Il en est cependant où ils ne tiennent pas compte de la possibilité de telles exceptions. Aussi est-il difficile de les suivre dans toutes leurs conclusions. C'est le cas, par exemple, lorsqu'ils contestent certain résultat de Varda et Zenoni [48]. Ces auteurs ont obtenu, par action du phénol sur le m-nitrobenzaldéhyde au sein de l'acide sulfurique concentré, une poudre amorphe, fondant à 60°, qu'ils considèrent comme un produit de condensation « $1 + 2 - 1 \text{ H}_2\text{O}$ ». L'inexistence d'une combinaison moléculaire quelconque entre ces deux constituants, d'après la courbe de fusibilité tracée par Schmidlin et Lang, fait nier à ceux-ci la possibilité d'un produit de condensation et, par suite, rejeter les conclusions de Varda et Zenoni. Or, il semble téméraire de contester des résultats en ne se reposant que sur ce fait, lequel ne peut aucunement être considéré comme une preuve : les différentes raisons que nous venons d'exposer, confirmées d'ailleurs en partie par des résultats dus à Schmidlin et Lang eux-mêmes, montrent, en effet, que *la nécessité d'une concordance entre combinaison moléculaire et produit de condensation est loin d'être absolue*. Cela ne s'oppose évidemment pas à ce que, dans les cas où la concordance existe, elle constitue un appui sérieux en faveur de la formule choisie pour le produit de condensation ⁽¹⁰¹⁾.

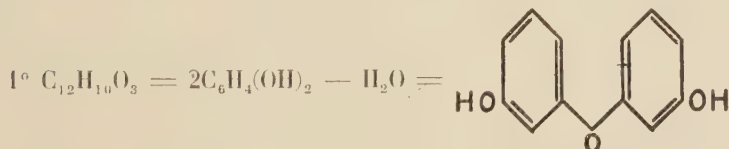
(101) C'est le cas, par exemple, pour le produit de condensation obtenu par Liebermann [11] et par Zulkowsky [23] (cf. p. 72, alinéa 3°), où le rapport

§ 4. — Produits secondaires formés, à côté du diméthyl-dirésorcineméthane, par l'action des agents de condensation sur la résorcine seule.

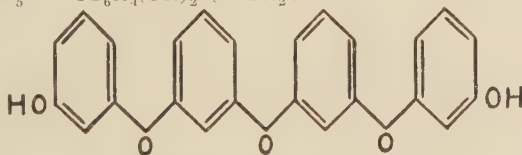
La formation des combinaisons $C_{12}H_{10}O_3$ et $C_{24}H_{18}O_5$ lors de la préparation du diméthyl-dirésorcineméthane (cf. § 4, p. 109) est due à ce que nous effectuons la réaction :

- 1° en présence d'un excès de résorcine;
- 2° en vase clos (sous pression) et à une température ($85-95^\circ$) proche de 100° ;
- 3° au sein d'acide concentré (HCl).

Or, comme l'ont montré Barth et ses collaborateurs ⁽¹⁰²⁾ et jusqu'à un certain point d'autres chimistes ⁽¹⁰³⁾, dans de telles conditions, la résorcine (sans la participation de l'acétone) donne naissance à ces deux combinaisons fluorescentes qui sont, d'après Barth et Weidel [496], des éthers-oxydes de ce diphenol, à savoir :



Ether dirésorcinique
(dirésorcine).



Ether tétrarésorcinique
(tétrarésorcine).

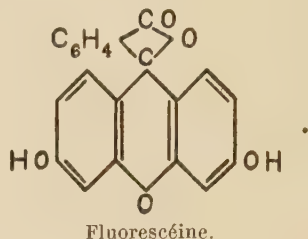
de 2 à 2 (voire de 1 à 1), dans lequel est combiné le p-oxybenzaldéhyde au phénol, est confirmé par l'étude due à Schmidlin et Lang, du diagramme thermique du mélange de ces deux substances.

(102) Barth et Senhofer [488], Barth [494], Barth et Weidel [496]; cf. en outre Pechmann [502], Grimaux [511], H. Liebig [525a], [526a], [528a], [529a], [530a], R. Meyer et Marx [529].

(103) Kopp [490], Böttinger [493], Annaheim [495], Hazura et Julius [502c].

Outre leur fluorescence, ces résines possèdent, à un faible degré, la faculté de colorer les fibres animales et végétales.

La fluorescence (verte) de la première résine, ainsi d'ailleurs que celle (bleue) de la seconde, s'expliqueraient, d'après les auteurs, par leur constitution oxydique, analogue jusqu'à un certain point à celle de la fluorescéine,



Mais dans celle-ci, les deux noyaux résorciniques sont, de plus, reliés entre eux et avec le reste de l'anhydride phthalique, au moyen d'un atome de carbone. De ce fait, la fluorescéine renferme un fluorophore (le groupe pyronique) :

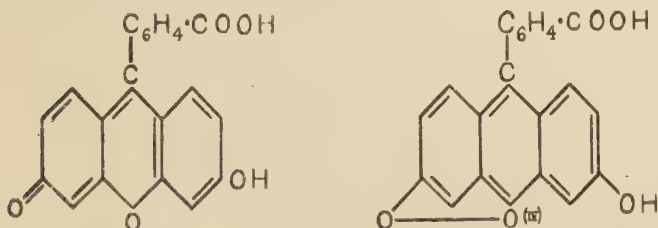


tandis que, dans les formules envisagées par les auteurs pour leurs éthers di- et tétrarésorciniques, ce fluorophore est incomplet :



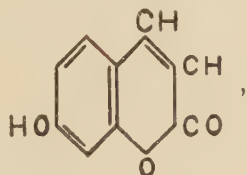
Ces formules ne rendent pas non plus compte des propriétés tinctoriales des deux combinaisons, voire du fait qu'elles sont colorées. Tandis que la fluorescéine (matière brune) contient un chromophore (elle doit être représentée

d'après Kehrmann et Dengler [531], par la formule ci-dessous), les formules qu'adoptent Barth et Weidel pour leurs résines n'en renferment pas.



Fluorescéine, voire acide carboxylé de la résorcinebenzéine.

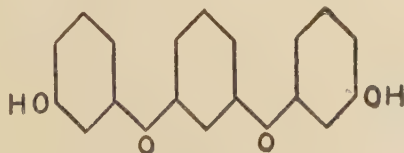
Suivant Grimaux [511], qui a condensé la résorcine dans des conditions semblables à celles de Barth et Weidel, le mélange réactionnel contiendrait également de l'ombelliférone :



Ombelliférone
ou oxy-7-coumarine.

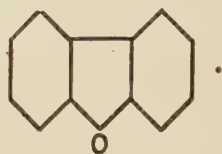
et Meyer et Marx [529], ayant répété les mêmes expériences, supposent que la résine qui répond soi-disant à la formule $C_{24}H_{18}O_5$ n'est pas une espèce chimique définie, et qu'en tout cas elle est souillée d'ombelliférone.

Enfin, H. Liebig [528a], [529a], [530a], pour expliquer les propriétés des deux résines précitées, qui ne peuvent pas avoir la structure que leur attribuent Barth et Weidel, admet que ces résines, ainsi qu'un troisième composé semblable, l'éther trirésorcinique :



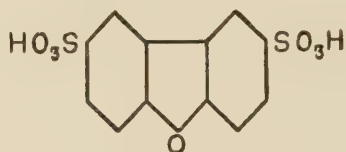
Éther trirésorcinique
(trirésorcine).

de Hesse [513a] (voir plus loin, p. 151), sont des dérivés de l'oxyde de diphénylène,

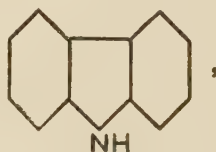


Oxyde de diphénylène.

Celui-ci est, en effet, un fluorogène dont le dérivé fluorescent le plus simple est l'acide disulfonique,



et dont la constitution est d'ailleurs parfaitement analogue à celle du carbazol,

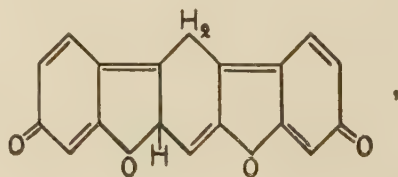


corps lui-même fluorescent.

Ainsi, l'éther trirésorcinique de Hesse, par exemple, répondrait selon Liebig, à la constitution ci-après :



une structure quinoïdique, telle que la suivante :



étant très peu probable et même tout à fait impossible pour certains dérivés plus complexes de l'oxyde de diphénylène, que l'auteur avait obtenus par ailleurs.

Liebig avait posé ses formules pour les éthers di-, tri- et tétrarésorciniques, à la suite de simples considérations théoriques et sans avoir étudié ces corps. Nous avons voulu vérifier s'il était possible de les adopter. D'après elles, en effet, les éthers en question seraient plus pauvres en hydrogène que d'après les formules de Barth et Weidel et de Hesse, formules que ceux-ci avaient étayées sur une série d'analyses.

Or, trois combustions pratiquées sur des échantillons de l'éther dirésorcinique nous ont fourni des nombres voisins de ceux obtenus par Barth et Weidel :

C ₁₂ H ₁₀ O ₃		Calculé pour :	C ₁₂ H ₆ O ₃
(formule de Barth et Weidel)			(formule de H. Liebig)
C	71,29		72,73 %
H	4,93		3,03 %

Trouvé (Barth et Weidel) :				
	I.	II.	III.	Moyenne.
C	71,27	71,20	71,14	71,20 %
H	4,83	4,83	3,07	4,94 %

Trouvé (Kroll) :				
	I.	II.	III.	Moyenne.
C	71,02	70,83	71,36	71,08 %
H	3,32	3,33	4,82	3,16 %

Si les nombres que nous avons obtenus accusent une légère différence suivant les trois échantillons utilisés, cela tient à ce que le produit est amorphe et que sa combustion présente quelques difficultés. En tout cas, le fait que nos analyses centésimales concordent assez bien avec celles de Barth et Weidel, permet d'exclure la structure proposée par H. Liebig.

La question des formules développées des éthers résorci-

niques n'en reste pas moins non tranchée, et nous espérons pouvoir apporter prochainement quelques nouvelles contributions à sa résolution.

Nous remettons également à plus tard la description d'un benzoate de l'éther dirésorcinique, facilement obtenu par la méthode de Schotten-Baumann⁽⁸⁹⁾ et que nous avons préparé dans l'espoir d'isoler un dérivé cristallisé du dit éther. Malheureusement il n'en est pas ainsi; cette nouvelle combinaison, de couleur foncée, se décomposant à haute température, est amorphe, comme d'ailleurs tous les autres dérivés de la dirésorcine, connus jusqu'à présent.

Nous ferons remarquer, avant de quitter ce sujet, que Barth et Weidel, en préparant leurs résines $C_{12}H_{10}O_3$ et $C_{24}H_{18}O_5$, par action de l'acide chlorhydrique sur la résorcine à 180° et en tube scellé, ont constaté la présence de traces d'un produit cristallisé dans le mélange réactionnel; ils n'ont pu l'examiner en raison de sa trop faible quantité.

De même R. Meyer et Marx [529] ainsi que Grimaux [511], dans des conditions quelque peu modifiées (par exemple l'emploi de chlorure de zinc au lieu d'acide chlorhydrique, ou encore d'une température plus élevée, 220° , sans utiliser d'agent de condensation) ont recueilli des quantités un peu plus notables d'un produit cristallin, très vraisemblablement identique à celui observé par Barth et Weidel. Grimaux lui assigna la formule $C_{24}H_{18}O_5$, mais Meyer et Marx ont établi qu'il répondait à la formule $C_{14}H_{12}O_3$.

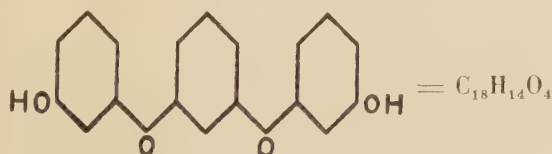
Or, en condensant l'acétone avec le résorcine, dans les conditions expérimentales les plus variées, nous n'avons jamais remarqué la présence de ce produit. Nous avons vérifié qu'il ne se formait pas non plus, en appliquant à *la résorcine seule* les conditions dans lesquelles le diméthyl-dirésorcine-méthane prend naissance (action d'une faible quantité d'acide chlorhydrique, en vase clos, à $83-93^\circ$, sur une solution acétique).

Ceci prouverait déjà qu'il n'est pas identique au diméthyl-dirésorcine-méthane. Son obtention par d'autres chimis-

tes s'explique sans aucun doute par le fait qu'à la différence de nous, ils utilisent l'acide chlorhydrique concentré seul (ou bien un agent de condensation plus énergique) et en quantité relativement très grande (pour 20 g de résorcine 25 cm³ d'acide), en opérant à une température élevée (180°, voire 220°).

Bien que la composition centésimale du produit C₁₄H₁₂O₃ soit très rapprochée de celle du diméthyl-dirésorcineméthane, de nouvelles preuves sont absolument inutiles pour écarter toute idée de l'identité de ces deux combinaisons : leurs propriétés chimiques et physiques, ainsi que les propriétés, la composition centésimale et les poids moléculaires de leurs dérivés, accusent des différences très nettes et prouvent de façon indubitable qu'on a affaire à deux combinaisons tout à fait distinctes.

Il importe d'ajouter que Hesse [513a], en soumettant la résorcine à l'action des acides chlorhydrique et acétique concentrés, a obtenu (à côté d'une poudre amorphe brune C₂₄H₁₈O₅, qu'il suppose être la tétrarésorcine de Barth et Weidel) un produit rouge (dont les solutions sont douées d'une belle fluorescence verte) auquel il attribue la constitution d'un triéther de la résorcine, répondant à la formule suivante :



Ether trirésorcinique (trirésorcinine).

et dont nous avons déjà fait mention (p. 147).

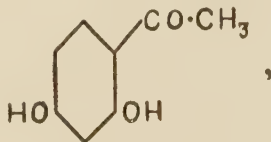
Il opère en tube scellé à la température de 85°, en utilisant les réactifs en parties à peu près égales.

Bien que les conditions que nous appliquons lors de la préparation du diméthyl-dirésorcineméthane diffèrent légèrement de celles employées par Hesse, en ce qui concerne les quantités d'acides acétique et chlorhydrique mises en œuvre,

nous avons pu observer, au début de la réaction, la présence de trirésorcine (ou plutôt de son chlorhydrate). Celle-ci se transforme toutefois progressivement, de sorte qu'au moment où nous séparons le diméthyl-dirésorcineméthane, nous n'en retrouvons plus dans le mélange réactionnel.

Il est probable que cette disparition de la trirésorcine est due à ce qu'elle passe, au cours de l'expérience, entièrement à l'état de tétrarésorcine de Barth et Weidel. Ceci n'expliquerait pourtant pas pourquoi on retrouve des traces de dirésorcine, laquelle aurait dû également se convertir en éther supérieur.

Enfin, pour être complet, nous dirons que nous n'avons trouvé dans notre mélange réactionnel, ni *résacétophénone* :



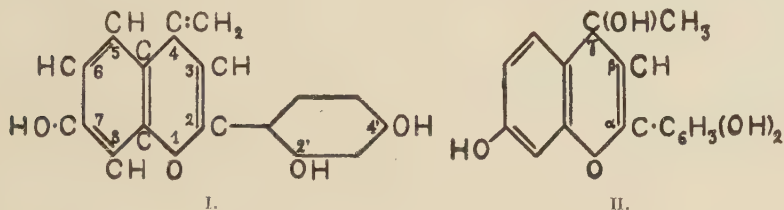
Résacétophénone.

ni « *résacétéine* » $C_{16}H_{12}O_4$, produits que Nencki et Sieber [502a], [502b] avaient préparés, à 145-150° (voire 170-175°), à partir de la résorcine et de l'acide acétique en présence de chlorure de zinc. Un troisième composé (fluorescent et répondant à la formule $C_{24}H_{18}O_5$) qu'ils avaient obtenu également dans ces conditions et nomment « *acét/fluorescéine* » serait, d'après Hesse [513a] ⁽¹⁰⁴⁾, très probablement de la tétrarésorcine $C_{24}H_{18}O_5$ de Barth et Weidel. Bien que cette combinaison $C_{24}H_{18}O_5$ (qui prend d'ailleurs également naissance lors de la préparation du diméthyl-dirésorcineméthane) se forme ici en présence d'acide acétique, celui-ci n'interviendrait pas, selon Hesse, dans sa production.

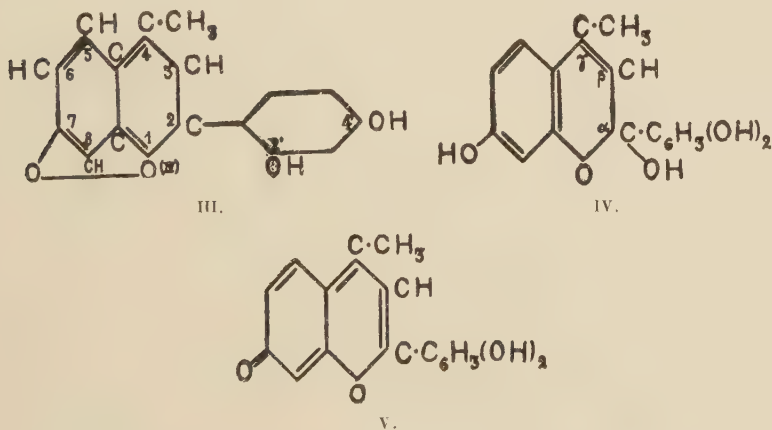
Notons en passant que la structure de la « *résacétéine* » fut établie par Bülow [524a] ainsi que Bülow et Sautermeister [342a]. Les auteurs lui assignent la formule du [dioxo-2',4'-

(104) Cf. d'autre part Bülow [524a]; Bülow et Sautermeister [342a].

phényl]-2-anhydrométhyl-4-oxy-7-[benzo- γ -pyranol-4] (f. i) se déduisant du [dioxy-2',4'-phényl]-2-méthyl-4-oxy-7-[benzo- γ -pyranol-4], qui répond à la f. ii.



Compte tenu des recherches de Decker ⁽¹⁰⁵⁾, il faut cependant la considérer, selon toute vraisemblance, comme un anhydride (f. iii) du [dioxy-2',4'-phényl]-2-méthyl-4-oxy-7-[benzo- α -pyranol-2] (f. iv), voire comme un anhydride paraquinoïdique (f. v).:



Nous faisons ces quelques remarques surtout en raison d'un travail de Kehrmann et Rieder [427] où ces auteurs assignent — vraisemblablement par erreur — à plusieurs des produits de Bülow, analogues à la « résacétéine », des formules dans lesquelles les positions 2 et 4 des restes méthylque et phénylique sont interverties.

(105) Cf. entre autres Decker et Felser [363a] et p. 14, alinéa 1^o du présent travail.

§ 5. — Essais d'obtention de dérivés substitués du méthane par condensation de la résorcine avec des homologues de l'acétone.

Dans les conditions expérimentales où l'acétone donne avec la résorcine le diméthyl-dirésorcineméthane (§ 1, p. 106), les cétones homologues sont susceptibles elles-mêmes de réagir et de donner avec ce diphenol des produits de condensation.

Cela résulte de quelques essais que nous avons effectués avec la *méthyléthylcétone* (poids moléculaire 74), la *méthylpropylcétone* ($M = 86$), la *diéthylcétone* ($M = 86$) et la *butyron* ($M = 114$), et que nous nous contentons simplement de mentionner.

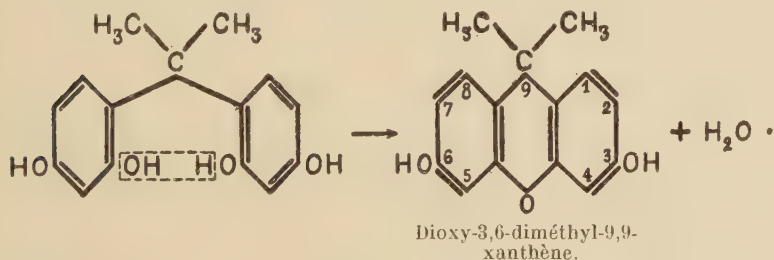
Cette aptitude à former des combinaisons décroît quand augmente le poids moléculaire de la cétone. Elle décroît aussi quand on passe d'une cétone asymétrique (méthylpropylcétone) à une cétone symétrique (diéthylcétone) ⁽¹⁰⁶⁾.

(106) L'influence du poids moléculaire se fait d'ailleurs encore sentir, et dans le même sens, lors de l'application d'une méthode chronométrique de dosage des cétones, dont nous reparlerons au chapitre IV, p. 195.

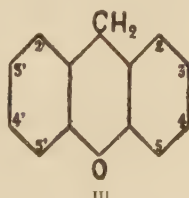
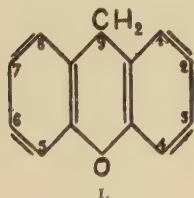
CHAPITRE II

DIOXYDIMÉTHYLXANTHÈNE (DIOXY-3,6-DIMÉTHYL-9,9-XANTHÈNE) SELS D'OXONIUM QUI EN DÉRIVENT

La déshydratation du diméthyl-dirésorcinéméthane fournit, comme nous l'avons dit (p. 126), un dérivé xanthénique, à savoir le dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène ⁽¹⁰⁷⁾ :



(107) Comme on le sait, l'appellation de « xanthène », due à Kostanecki (voir Dreher et Kostanecki [540]), désigne le corps I. Celui-ci n'ayant pas



la nature d'un produit non saturé, Baeyer [531c] a proposé de modifier le nom de « xanthène » en celui de « xanthane » (le composé II portant bien déjà la désignation de « pyrane » et non de « pyrène »). Ce terme, si logique, n'est pourtant pas entré en usage, alors que l'autre — et c'est pourquoi nous le conservons — est universellement connu et admis.

Il en est de même pour le numérotage des positions dans la formule du xanthène, celui de Baeyer (f. III) étant cependant plus rationnel, puisque la position para relativement au carbone central est marquée d'un 4.

Les caractéristiques les plus intéressantes de ce corps consistent en ce qu'il est coloré et présente des propriétés tinctoriales (faibles, il est vrai), en ce qu'il est fluorescent en solutions dans des dissolvants appropriés, et en ce que la présence de son oxygène pontal lui communique des propriétés basiques très marquées; il forme facilement, en effet, avec certains acides, des sels dérivés d'oxonium.

§ 1. — Préparation et purification du dérivé du xanthène.

Nous avons transformé le diméthyl-dirésorcine-méthane en dérivé du xanthène, en le fondant avec des agents fortement déshydratants, tels que le tétrachlorure d'étain ou le chlorure de zinc. L'emploi de l'oxychlorure de phosphore ne nous a pas conduit au résultat désiré car il se formait un dérivé phosphoré dû, très vraisemblablement, à une éthérisation des oxhydryles.

Le diméthyl-dirésorcine-méthane est traité, par exemple, par environ cinq à six fois son poids de $\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁰⁸⁾. Pour cela, on fond le chlorure stannique dans une capsule et on lui ajoute, en deux ou trois fois, le diméthyl-dirésorcine-méthane finement pulvérisé. L'opération se fait tout entière dans une hotte close. On chauffe à petit feu en brassant assez souvent à l'aide d'une baguette. La masse fondue prend une couleur violette et sur la paroi de la capsule se forme une légère croûte jaune vert. Lorsque le contenu de la capsule a diminué à peu près de moitié, on y projette encore une ou deux parties de chlorure d'étain.

(108) Nous avons dû renoncer, pour le moment, à l'emploi du chlorure stannique anhydre.

en ayant soin d'incorporer à la masse toute la croûte adhérente aux parois, et qu'on détache avec la baguette. Il est bon de continuer à remuer aussi souvent que possible.

Quand le dégagement d'acide chlorhydrique commence à s'arrêter, la masse est déjà entièrement durcie et possède, en général, une teinte brunâtre. On la pulvérise (dans la capsule même), on lui ajoute de nouveau une à deux parties supplémentaires de chlorure stannique et on reprend le chauffage, comme précédemment. Après durcissement, on ajoute, le cas échéant, encore un peu de SnCl_4 .

Finalement, la masse refroidie est très soigneusement pulvérisée. La poudre est alors réchauffée et longuement agitée jusqu'à ce que l'odeur de l'acide chlorhydrique ne soit plus du tout perceptible; on a intérêt — en raison de la purification ultérieure — à ce que le chlorure d'étain soit passé en entier à l'état d'oxyde stannique. Durant ce traitement, la poudre peut devenir un peu plus foncée, mais cela est sans grande importance; il faut cependant éviter le noircissement de la masse par un chauffage trop prolongé, ce qui serait préjudiciable au bon rendement de l'opération.

La purification du dérivé du xanthène s'effectue en traitant la poudre obtenue par l'éther froid qui dissout le diméthylidirésorcineméthane non transformé. On chauffe ensuite le résidu avec de l'eau faiblement chlorhydrique (pour 2 à 3 g de poudre, 50 cm³ à peu près d'eau acidulée) et on filtre à chaud. L'oxyde stannique, insoluble, est ainsi séparé; on peut le traiter une seconde fois de la même manière⁽¹⁰⁹⁾.

Parfois, et quand les filtrats ci-dessus sont clairs, ils déposent presque aussitôt le dérivé du xanthène à l'état d'un chlorhydrate; on l'essore alors immédiatement. Mais le plus souvent, le liquide est trouble. En ce cas, on le filtre à chaud et on en évapore à peu près la moitié. Le chlorhydrate se

(109) La séparation de l'oxyde de zinc, formé par l'emploi éventuel de ZnCl_2 , est moins commode.

dépose alors, après refroidissement et repos plus ou moins prolongé. Il se présente soit sous forme d'une poudre cristalline violacée, soit sous celle de petites aiguilles de cette même couleur, ayant au microscope l'aspect de gousses allongées ⁽¹¹⁰⁾.

Filtré, il est traité par de l'éther légèrement chlorhydrique, puis de nouveau dissous dans un faible volume d'eau acidulée chaude. Si la solution n'est pas claire, on l'essore. Enfin, on l'évapore, comme précédemment, jusqu'à moitié environ et on laisse la substance cristalliser, le plus souvent en petites aiguilles qu'on sèche à l'air libre.

Sans doute, ces cristaux ne sont pas encore purs, car leur couleur varie du brun rouge au rouge violet, suivant les échantillons obtenus par divers essais. On pouvait supposer qu'ils contenaient de l'étain (éventuellement du zinc). Nous n'avons pu cependant en déceler (par destruction de la matière organique avec de l'acide nitrique concentré). Un examen ultérieur montrera peut-être que ces aiguilles brun rouge (rouge violet) ne sont autres qu'un dichlorhydrate.

Nous n'avons pas réussi à en obtenir un poids dépassant 34 à 37 % de celui du diméthyl-dirésorcine-méthane mis en œuvre. Il faut considérer un tel rendement comme assez faible, puisque le poids théorique (qu'on ne peut pas calculer faute de connaître encore la formule exacte de ce chlorhydrate) doit en tout cas *dépasser* celui du diméthyl-dirésorcine-méthane utilisé. Il est vrai qu'on récupère toujours, dans l'éther, la majeure partie du diméthyl-dirésorcine-méthane demeuré sans emploi.

Pour obtenir un corps tout à fait pur et homogène, on peut faire recristalliser les aiguilles, soit par relargage avec du chlorure de sodium dans l'eau faiblement acidulée par HCl, soit mieux, dans un mélange de 60 % d'alcool, 30 %

(110) Nous avons aussi observé parfois la présence d'une minime quantité de petites aiguilles jaunâtres ou incolores que nous n'avons pu réussir à isoler.

d'eau et 10 % d'acide chlorhydrique concentré. Le rendement, défini comme précédemment, baisse alors de 54-57 % à 52-55 pour cent.

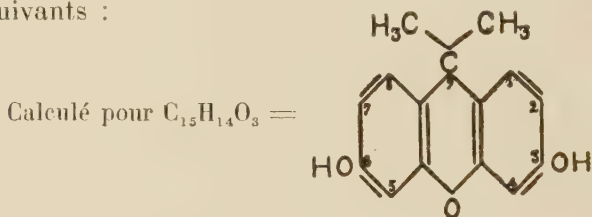
On obtient ainsi des petits cristaux *jaunes*. Ce corps est un *monochlorhydrate* du dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène. Nous en reparlerons au § 3 (p. 167).

§ 2. — Propriétés, dérivés et structure du dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène.

Pour obtenir le dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène lui-même, il suffit d'ajouter de l'acétate de sodium cristallisé à une solution bouillante et assez étendue de son chlorhydrate dans l'eau légèrement chlorhydrique. La base libre précipite alors soit en petits cristaux brillants rouge orangé, soit sous forme de flocons qui se transforment bientôt en ces mêmes cristaux (on peut accélérer cette transformation en agitant le récipient). Ceux-ci sont lavés à l'eau froide et à l'éther.

ANALYSE.

Desséché à 105°, le produit a fourni à l'analyse les nombres suivants :



C	74,38 %
H	5,79 %

Trouvé :

	I.	II.
C	74,00	74,48 %
H	6,00	6,07 %

RENDEMENT.

Dans un essai où nous avons utilisé toute la quantité de chlorhydrate (dont la masse était égale aux 55 % de celle du diméthyl-dirésorcine-méthane mis en œuvre), le poids de dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène obtenu fut égal aux 46,7 %

du maximum prévu par la théorie et calculé par rapport au diméthyl-dirésorcinéméthane; d'autre part, cela correspondrait en poids aux 79,0 % de la quantité utilisée du chlorhydrate desséché à l'air libre. Ces 79,0 % sont évidemment voisins du rendement théorique (relativement au chlorhydrate) qui, en tout cas, doit être *inférieur* au poids du chlorhydrate utilisé.

Ces considérations de rendement seront, comme nous allons le voir, très utiles.

FORME CRISTALLINE.

Le dioxydiméthylxanthène sec est de couleur rouge brique. Au microscope, il se présente sous forme losangique; souvent, on aperçoit aussi des baguettes prismatiques à forme cruciale.

ACTION DES ALCALIS.

Le dioxydiméthylxanthène se dissout facilement dans les alcalis, avec une fluorescence vert foncé; aux alcalis concentrés il communique une belle coloration rouge cerise. Cette dissolution entraîne cependant une altération du produit, puisque, par addition d'acide (CH_3COOH ou H_2SO_4 dilué), il ne précipite plus identique, mais gélatineux et presque incolore.

SOLUBILITÉ ET FLUORESCENCE.

Le dioxydiméthylxanthène se dissout :
à froid : très faiblement dans l'eau, un peu mieux dans
l'acétone;
modérément dans l'alcool éthylique et dans l'acide
acétique;
bien dans l'alcool méthylique;
à chaud : assez bien dans l'eau, l'acétone et le chloroforme.

Il est, par contre, insoluble dans l'éther de pétrole et à peine soluble dans l'éther.

On peut le précipiter, mais sous forme de cristaux peu nets, de sa solution chloroformique par l'éther de pétrole ou par addition d'éther à une solution dans l'acide acétique.

Toutes ses solutions, sauf celle dans le chloroforme, ont une belle fluorescence vert jaune plus ou moins prononcée, ressemblant à celle de la fluorescéine. Par addition de quelques gouttes d'acides minéraux aux solvants, la dissolution est très facilitée. Mais ce peu d'acide provoque la disparition immédiate de la fluorescence et les solutions deviennent jaune clair.

Le produit ne se dissout que très difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré; un chauffage assez prolongé avec cet acide amène sa transformation en chlorhydrate.

La structure du dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène est en total accord avec sa propriété d'être fluorescent en solutions appropriées.

En effet, il résulte des travaux de R. Meyer ⁽¹¹¹⁾ que les combinaisons renfermant un fluorophore (en l'occurrence le

noyau pyronique ) entre deux complexes atomiques for-

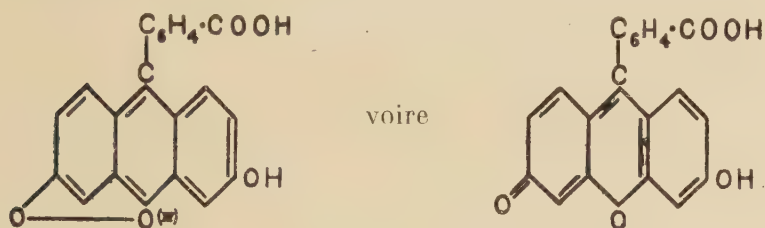
tement chargés, comme les noyaux benzéniques, et qui, eux-mêmes, contiennent des substituants en positions bien déterminées (ici deux oxhydryles en position 3,6), sont douées de fluorescence dans des solutions convenablement choisies.

PROPRIÉTÉS TINCTORIALES.

Outre sa fluorescence, le dioxydiméthylxanthène possède un pouvoir colorant très rapproché (quoique plus faible) de celui de la fluorescéine.

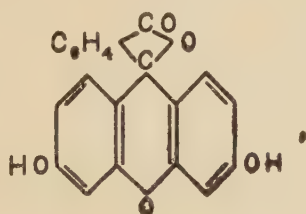
(111) Cf. entre autres R. Meyer [513b].

Mais, tandis que les propriétés tinctoriales de la fluorescéine (voire le fait qu'elle est colorée) peuvent être facilement expliquées par une structure quinoïdique de sa molécule :



Fluorescéine ou acide carboxylé de la résorcinebenzéine.

structure adoptée par Kehrman et Dengler [531] à la place de la formule généralement admise :



on ne peut plus donner une telle explication du pouvoir colorant, voire de la coloration même, du dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène. Tout ce qu'on peut dire, c'est que sa formule, analogue précisément à la formule courante de la fluorescéine, renferme, tout comme celle-ci, un noyau pyronique et que c'est celui-ci qui devra être considéré (jusqu'à ce qu'on ait trouvé mieux) comme le chromophore du produit.

FUSION.

Le dioxydiméthylxanthène se carbonise entre 209 et 215° environ, lorsqu'il est chauffé au contact de l'air, en tube effilé.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ.

Le dioxydiméthylxanthène se dissout à *froid* dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une solution jaune brun, douée d'une faible fluorescence vert bleu; on peut observer que les cristaux jaunissent en se dissolvant (commencement de transformation en sulfate). Par addition d'eau, la solution prend une teinte vert clair, sans modification de la fluorescence. Ce n'est qu'après un certain temps qu'elle abandonne un faible dépôt jaune. Ce dépôt, qui n'est pas homogène, contient le sulfate du dérivé xanthénique, mais la formation de ce dernier est beaucoup plus aisée, comme nous le verrons (p. 169), en soumettant à l'action de l'acide sulfurique concentré, au lieu du dioxydiméthylxanthène, son chlorhydrate.

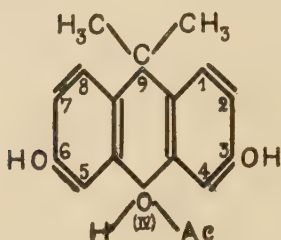
La solution du produit dans l'acide sulfurique concentré fonce de plus en plus lorsqu'on la *chauffe*, jusqu'à la couleur brun rouge avec un reflet vert chrome. Elle prend, en outre, des propriétés sensiblement identiques à celles d'une solution sulfurique chauffée du diméthyl-dirésorcineméthane (p. 143); il se forme pareillement un produit d'oxydation et l'on discerne la même odeur d'anhydride sulfureux. Très probablement, le produit d'oxydation est le même dans les deux cas, à savoir un corps à rapprocher des oxyfluorones, puisque, d'après le mode de formation de ces dernières, il y a tout lieu de supposer que le diméthyl-dirésorcineméthane, en s'oxydant sous l'action de l'acide sulfurique, se convertit transitoirement en dérivé du xanthène.

ACTION DU CHLORURE DE FER.

Une solution aqueuse de dioxydiméthylxanthène, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et traitée par une solution diluée de chlorure de fer, donne, après chauffage, un précipité amorphe de teinte beige.

Nous espérons pouvoir apporter prochainement quelque contribution à l'étude de cet intéressant composé. Il est possible qu'il s'agisse d'un dérivé d'oxonium, notamment d'un sel double du chlorhydrate de dioxydiméthylxanthène avec le chlorure de fer, sel double particulier d'une oxine secondaire (dioxydiméthylxanthène; cf. note ⁽¹¹⁶⁾).

§ 3. — Sels d'oxonium
dérivant du dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène



La formation du chlorhydrate et du sulfate, dont nous avons déjà fait brièvement mention, nous a amené à préparer d'autres dérivés semblables.

Nous ont donné des résultats : l'acide picrique, le chlorure de platine et le chlorure d'or ⁽¹¹²⁾.

Le mode de formation et les propriétés de toutes ces combinaisons ne laissent subsister aucun doute quant à leur nature de dérivés d'oxonium.

Leur production est intéressante au point de vue théorique.

En effet, il n'existe pas, semble-t-il, dans la littérature chimique, d'autres exemples dans lesquels des dérivés du xanthène fourniraient des combinaisons d'oxonium par simple addition d'un acide à l'oxygène ⁽¹¹³⁾. De telles combinaisons prennent naissance — et encore ne sont-ce que des sels du xanthylum — qu'après une oxydation préalable en dérivés du xanthidrol (oxydation impossible d'ailleurs dans notre cas, les deux hydrogènes en position 9 étant substitués).

(112) Nous avons dû renoncer pour le moment à l'emploi de l'acide perchlorique qui est, comme on le sait, un excellent réactif de l'oxygène tétravalent.

(113) En parlant ici de dérivés du xanthène, nous faisons évidemment abstraction des dérivés du genre des floranes, fluorones, benzéines, fluorescéines et xanthonés, qui eux manifestent d'une façon très générale des propriétés basiques de l'oxygène.

Un détail, qui semble être caractéristique, est que nos dérivés d'oxonium ont une teinte plus claire que celle de la base même (dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène). Celle-ci est rouge brique, alors que les teintes du chlorhydrate, du sulfate et du picrate sont de trois nuances de jaune et que le chloroplatinate de même que le chloraurate sont d'un rouge plus ou moins vif. Le composé obtenu par action du chlorure de fer (p. 164), qui pourrait être également un dérivé d'oxonium, a une teinte beige.

Les cinq sels ci-dessus ne sont plus fluorescents.

Ils sont plus ou moins décomposés sous l'effet de la chaleur et dissociés par l'eau. Nous n'avons cependant pas encore effectué de titrages d'acidité.

Le chlorhydrate et le sulfate contiennent de l'eau de cristallisation; les trois autres sels sont anhydres.

On trouvera d'autres remarques générales sur ces dérivés d'oxonium à la fin de ce paragraphe.

CHLORHYDRATE.

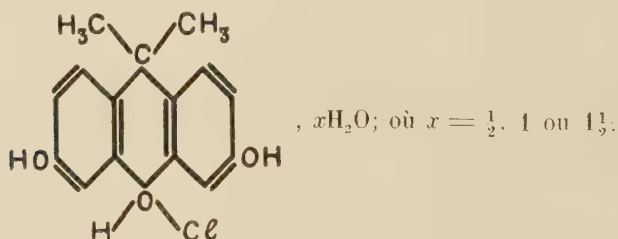
La formation du chlorhydrate du dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène a été décrite au § 1 (p. 156). Ainsi que nous l'avons signalé, on l'obtient en petits cristaux *jaunes*. On les lave à froid successivement avec des petites quantités d'eau, d'alcool et d'éther, tous ces liquides de lavage étant préalablement additionnés de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin d'éviter une dissociation en dioxydiméthylxanthène et HCl. Les cristaux sont enfin séchés à *l'air libre*.

Au microscope, ils se présentent sous forme d'aiguilles très allongées, à section losangique.

Ils contiennent de l'eau de cristallisation. Nous n'avons cependant pas réussi à en déterminer la quantité exacte. Leur analyse n'a pas été effectuée car, dans le vide, l'eau de cristallisation ne s'élimine pas entièrement et, à l'étuve, le produit perd, en plus de l'eau, une partie de son HCl.

Néanmoins, on peut, en se basant sur des considérations de rendement, affirmer, à coup sûr, que le chlorhydrate ne contient pas plus d'une demie à une molécule et demie d'eau et une d'acide chlorhydrique.

En effet, comme nous l'avons dit, en transformant le chlorhydrate en base, on obtient celle-ci en quantité égale aux 79 % du poids du chlorhydrate desséché à l'air libre. La formule ci-dessous présente, dans le cas de $x = 1$, un poids moléculaire égal à 296,5. Le taux maximum en base, calculé d'après cette formule, est, dans ce cas, presque égal à 82 %, et l'écart de 3 % environ peut être expliqué par les pertes en cours d'expérience. Mais si le poids moléculaire du chlorhydrate était plus élevé, s'il ne différait, par exemple, que du poids d'une seule molécule d'eau ($x = 2$; poids moléculaire = 314,5), le taux maximum en base baisserait à 77 %, c'est-à-dire qu'il serait inférieur au rendement réellement obtenu. Il est donc plus que probable que le chlorhydrate s'est formé par addition d'une molécule d'acide chlorhydrique à une molécule de dioxydiméthylxanthène et qu'il contient une demie à une molécule et demie d'eau de cristallisation, ce que nous pouvons résumer par le schéma :



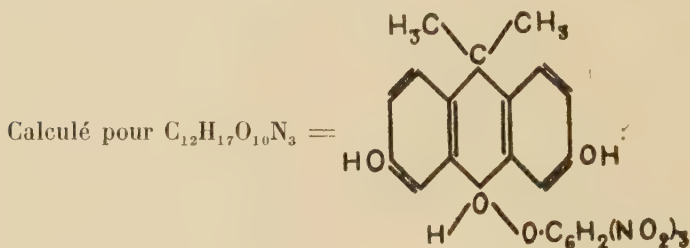
Le chlorhydrate est insoluble ou difficilement soluble, même à chaud, dans la plupart des solvants usuels si on ne les acidule légèrement. La solution, par exemple, dans l'alcool exempt d'acide, s'altère, et, après évaporation libre, on recueille un résidu de couleur vert chrome, sur le caractère duquel nous ne pouvons pas encore nous prononcer.

L'acide chlorhydrique concentré dissout très mal le chlorhydrate.



Il précipite en cristaux *jaune clair*, en ajoutant, à chaud, à la base ou à son chlorhydrate, dissous dans une petite quantité d'alcool dilué, une solution d'acide picrique. On lave les cristaux à l'alcool et ensuite à l'éther, additionnés d'un peu de trinitrophénol; on termine la purification avec très peu de ces liquides purs.

Desséché à 100° , le picrate a fourni à l'analyse les valeurs suivantes :



C	53,50 %;
H	3,61 %;

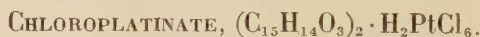
Trouvé :

	I.	II.
C	53,85	53,70 %
H	3,85	3,82 %.

Au microscope, le picrate se présente sous forme de longues baguettes.

Il est insoluble ou difficilement soluble dans la plupart des solvants usuels.

Chauffé avec de l'eau pure, il se dissocie, sans doute quantitativement, en base et acide picrique.



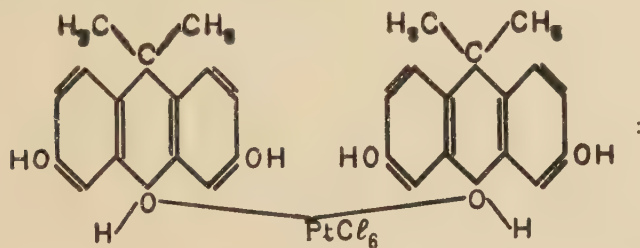
Il précipite sous forme d'agglomérats cristallins d'un *rouge rubis* si l'on ajoute à une solution aqueuse de chlorhydrate, concentrée, bouillante et fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique, un léger excès d'une solution assez concentrée de chlorure de platine et si on chauffe ensuite le mélange

pendant quelques minutes. Il arrive cependant assez souvent que le liquide fonce par suite d'un dépôt de platine métallique.

On lave les cristaux à froid successivement avec des petites quantités d'eau, d'alcool et d'éther.

Desséché à 60° ⁽¹¹⁴⁾ et calciné, le chloroplatinate a donné le taux suivant en platine :

Calculé pour $C_{30}H_{30}O_6PtCl_6 =$



Pt 21,81 %

Trouvé :

	I.	II.
Pt	21,56	21,49 %.

Le sel est presque insoluble dans l'eau à froid; par contre, il se dissout assez bien dans l'eau chaude. On ne peut cependant *pas l'y faire recristalliser* sans qu'il subisse une altération: Il est insoluble ou à peine soluble dans le nitrobenzène, le chloroforme et le benzène. L'alcool le dissout assez bien déjà à froid, en prenant une belle coloration rouge cerise.

Il est beaucoup moins facilement dissociable par l'eau et surtout par d'autres solvants que les trois sels déjà décrits : on peut même, comme nous venons de le dire, le dissoudre dans l'eau et il ne se dissocie que lentement (la liqueur est au début neutre au tournesol).

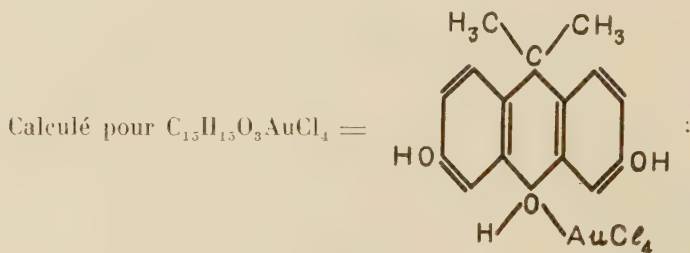
(114) Il n'est pas possible de le dessécher à la température de 125° appliquée habituellement aux composés contenant du platine ou de l'or, puisque vers les 100° il commence à se décomposer.

CHLORAUATE, $C_{15}H_{14}O_3 \cdot HAuCl_4$.

Il précipite en cristaux brillants *rouges* (d'une nuance plus vive que celle de la base) dans des conditions analogues à celles où l'on obtient le chloroplatinate, en utilisant, au lieu du chlorure de platine, le chlorure d'or; ici, la précipitation des cristaux est cependant plus rapide, conséquence de leur plus faible solubilité. Elle peut, comme dans le cas du platine, s'accompagner d'un dépôt de métal pulvérulent. Parfois, on peut en outre recueillir une minime quantité (trop faible pour l'examiner) de beaux petits cristaux très brillants, couleur d'or, se présentant au microscope comme des hexagones opaques.

Pour laver le chloraurate, on utilise les mêmes liquides que pour le chloroplatinate.

Desséché à 70° (¹¹⁴) et calciné, il a donné le taux suivant en or :



Au . 22,84 %.

Trouvé :

Au 33,33 %.

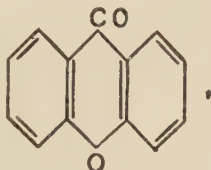
Au microscope, le chloraurate se présente sous forme de belles aiguilles prismatiques.

Contrairement au chloroplatinate, l'eau chaude ne le dissout qu'à peine; l'éther très peu; dans l'alcool il se dissout bien, déjà à froid.

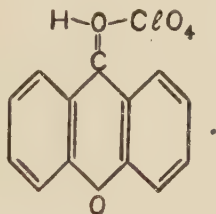
Il est encore moins facilement dissociable que le chloroplatinate.

CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE DES DÉRIVÉS D'OXONIUM.

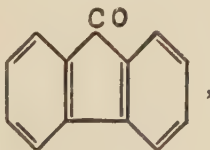
K. A. Hofmann et ses collaborateurs [534a], ayant obtenu un perchlorate de la xanthone



le considèrent comme un dérivé dans lequel l'acide perchlorique s'est additionné à l'oxygène du groupe carbonyle :



Leur opinion repose sur le fait que la diphénylènecétone ou florénone



qui ne contient pas d'oxygène pyronique (mais dont la formule est, à part cela, tout à fait comparable à celle de la xanthone), fournit également un perchlorate.

Dans un mémoire paru en 1927, Tchelintseff et Mlle Nasaroff [530a] donnent des arguments qui seraient en faveur d'un tel point de vue.

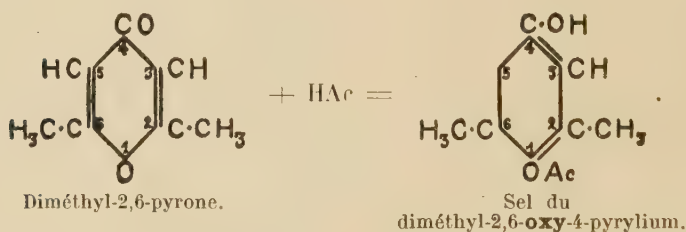
Cependant, Collie et Tickle [518a], [523c], Baeyer et Villiger [520a] et surtout Willstätter et Pummerer [526b] ainsi que Rørdam [534c] sont d'un avis contraire. Etudiant des corps analogues à la xanthone et renfermant, comme elle,

un oxygène et un carbonyle nucléaires, à savoir la pyrone



ou ses dérivés, ils ont montré que c'est précisément l'oxygène nucléaire (pyronique) qui est le point d'attache des acides.

Enfin, suivant la conception commune de Decker ⁽¹¹⁵⁾, Baeyer [534d] et Werner [521], on pourrait représenter les sels d'oxonium, issus de la pyrone, de la manière suivante :
par exemple,



Il est évident que, dans le même ordre d'idées, cette figuration s'étend aussi aux xanthonés.

Quoi qu'il en soit, l'argumentation de Hofmann, mentionnée au début, nous avait toujours semblé insuffisante, et l'obtention de nos sels d'oxonium dérivés du dioxydiméthyl-xanthène ne pouvait que nous fortifier dans notre opinion.

En effet, dans ce xanthène substitué, ne renfermant pas de groupe carbonyle, mais étant pour le reste — abstraction faite des oxyhydyles — analogue à la xanthone et même dans un degré encore plus marqué que la fluorénone, l'addition des acides ne pouvait évidemment avoir lieu que sur l'oxy-

(115) Cf. Decker et Fellenberg [530b].

gène pontal. Nous sommes loin de vouloir considérer ce fait comme une preuve que, dans la xanthone, les acides doivent se combiner d'une manière analogue, mais, en tout cas, il a la même valeur que l'argumentation de Hofmann et mène à des conclusions opposées. Quant à l'oxygène des deux oxhydrides de notre composé, on peut déjà à priori considérer comme douteux que ce soit lui qui réagisse, les oxhydrides phénoliques ne manifestant des propriétés basiques que dans des cas isolés. Du reste, le fait que nos dérivés d'oxonium ne contiennent *qu'une* molécule d'acide le prouve à lui seul bien suffisamment, car les deux oxhydrides étant identiques, notre corps devrait alors se combiner avec au moins deux molécules d'acide.

Nous ne pouvons cependant pas omettre d'exprimer une certaine restriction au sujet des formules développées que nous avons envisagées pour nos dérivés de l'oxygène tétravalent et qui représentent ces derniers comme des sels d'une oxine secondaire (dioxydiméthylxanthène).

En effet, Hofmann et ses collaborateurs [331b] ont constaté que, se rapprochant en cela des sels des bases azotées quaternaires et tertiaires ⁽¹¹⁶⁾, les sels d'oxoniums tertiaires, plus précisément les dérivés de carboxonium (tels que les sels de pyrylium, de xanthylum, etc.), qui résultent d'une élimination, sous forme d'eau, de l'hydrogène de l'acide, sont beaucoup plus résistants à l'action de l'eau que les sels d'oxines formés par simple addition de l'acide.

Or, comme nous l'avons vu, la dissociation par l'eau de nos dérivés d'oxonium, et surtout de quelques-uns d'entre eux, est relativement difficile. Elle l'est même à un tel point qu'on est amené à se demander si une transformation n'aurait pas

(116) Les sels d'ammoniums quaternaires et d'amines tertiaires correspondent respectivement aux sels d'oxoniums tertiaires, renfermant le groupe

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \geq \text{O} - \text{Ac}, \text{ et } \text{secondaires (d'oxines secondaires), avec le groupe} \\ \text{C} \\ \text{C} > \text{O} < \begin{array}{c} \text{Ac} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$$

lieu au cours de la production de ces dérivés, transformation qui permettrait de les considérer comme des sels d'un oxonium tertiaire. Bien que les analyses cadrent parfaitement avec nos formules, nous laissons, de ce fait, la question en suspens, tant que de nouvelles preuves ne l'aient définitivement tranchée.

§ 4. — Essais d'obtention de dérivés substitués du xanthène
directement à partir de l'acétone, ou de ses homologues,
et de la résorcine.

Nous avons effectué quelques essais pour vérifier s'il était possible d'obtenir le dioxydiméthylxanthène directement à partir de l'acétone et de la résorcine sans avoir recours au produit intermédiaire, le diméthylrésorcineiméthane.

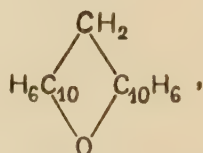
C'est ainsi que nous avons fait passer un courant de HCl sec dans un mélange d'une molécule d'acétone et de deux molécules de résorcine, après l'avoir additionné de chlorure stannique ($\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) ou de chlorure de zinc desséché, en quantité à peu près égale à celle de la résorcine mise en œuvre. On recueille, dans ces conditions, au bout de dix heures environ de chauffe à la température de 120 à 130°, une substance de couleur foncée. Purifiée par plusieurs dissolutions dans un acide, cette substance prend une teinte rouge brun, plus claire. Elle contient, à notre avis, du dioxydiméthylxanthène; nous ne pouvons cependant l'affirmer de façon certaine, car nous n'avons pas encore pu réussir à la purifier complètement.

La méthyléthylcétone, la diéthylcétone et l'acétophénone nous ont donné des résultats semblables, et les essais sur elles vont être poursuivis.

§ 5. — Quelques remarques au sujet des di- β -naphtoxanthènes et de leur structure.

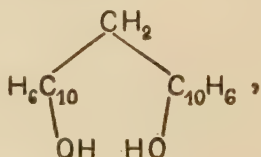
Les di- β -naphtoxanthènes peuvent être considérés en quelque sorte comme des homologues de notre dioxydiméthylxanthène ou tout au moins, comme des corps de structure analogue. Il nous a semblé intéressant de procéder à des comparaisons entre leur préparation et leurs propriétés et celles de notre produit de déshydratation du diméthyl-dirésorcine-méthane. Comme les résultats des divers auteurs qui ont étudié les di- β -naphtoxanthènes diffèrent légèrement entre eux, nous avons été conduit à répéter certaines expériences et en particulier celles de Wolff [62].

Nous avons ainsi, suivant sa technique, obtenu le di- β -naphtoxanthène (= di- β -naphtoxanthane = di- β -naphtopyrane = méthylène-di- β -naphtylène-oxyde)



Di- β -naphtoxanthène. F. 199°.

par déshydratation, au moyen de l'oxychlorure de phosphore, du dioxy-di- β -naphtylméthane



Dioxy-di- β -naphtylméthane. F. 194°.

lui-même préparé par condensation du formaldéhyde avec le β -naphtol en présence d'acide chlorhydrique.

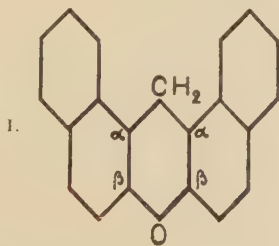
Nous avons pu confirmer parfaitement toutes les données de l'auteur relatives au dioxy-di- β -naphtylméthane et, entre

autres, le point de fusion que nous avons trouvé, comme lui, égal à 194° (Ipatieff et Dolgoff [275] trouvent 192-193°) alors que Hosaeus [59] indique 188°, Abel [61] 188-189° (suintant à 180°) et Fries et Hübner [139] 200 degrés. Son dérivé diacétylé fond à 213 degrés (Wolff : 211°; Hosaeus : 214°; Abel : 213-214°).

De même, les données de Wolff relatives au di- β -naphtoxanthène concordent avec les nôtres, cependant qu'elles diffèrent de celles qu'ont indiquées les auteurs qui ont obtenu le di- β -naphtoxanthène au moyen d'autres synthèses.

Ainsi Fosse [525b] lui assigne pour point de fusion 201° et Claus et Ruppel [508] 165 degrés. D'après ces deux derniers chimistes, le produit se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique et le benzène, alors que le composé de Wolff, fondant à 199°, cristallise en aiguilles incolores et ne se dissout que difficilement dans ces solvants ou y est même insoluble.

Tandis qu'on peut admettre que le produit (F. 201°) de Fosse et celui (F. 199°) de Wolff (Fries et Hübner trouvent également 199°) sont identiques et peuvent être représentés par la même formule (i), il est hors de doute que le soi-disant

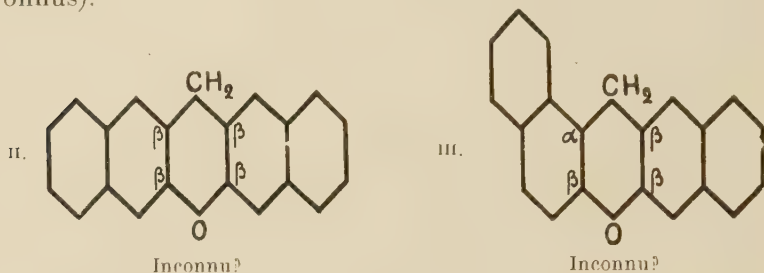


F. 199°, voire 201°.

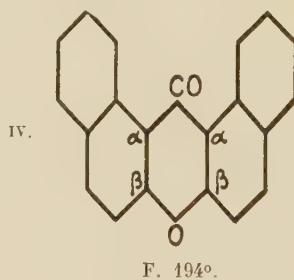
di- β -naphtoxanthène de Claus et Ruppel (F. 165°) est un corps d'une structure différente.

Mais le raisonnement suivant permet de conclure qu'il ne répond pas non plus aux formules (ii et iii) des deux autres

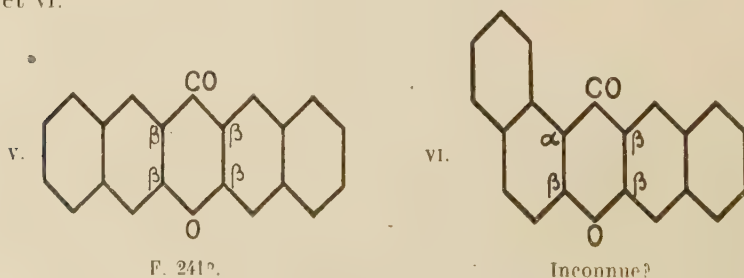
isomères que prévoit la théorie pour les dinaphtoxanthènes issus du β -naphtol (et qui semblent ne pas être encore connus).



Fosse a montré, en effet, que le xanthène I se forme par réduction de la di- β -naphtoxanthone IV (F. 194°) dont la constitution fut nettement établie par différentes synthèses dues à Bender, Kostanæcki et Fosse lui-même.

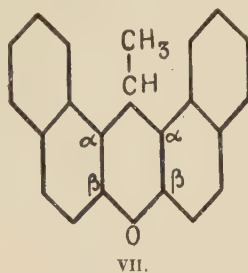


Or, la théorie prévoit trois (et non deux, comme Fosse semble l'indiquer par erreur) dinaphtoxanthones issues du β -naphtol, à savoir les xanthones répondant aux formules IV, V et VI.

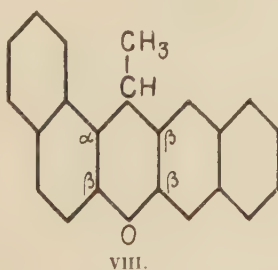


La xanthone v (F. 241°) a été obtenue par Kostanecki qui a prouvé sa constitution, tandis que la xanthone vi semble ne pas avoir encore été préparée.

Claus et Ruppel, par oxydation au moyen de l'anhydride chromique en solution acétique du méthyl-di- β -naphtoxanthène vii (obtenu par Wesener [36] en condensant l'acétal-



déhyde avec le β -naphol en présence d'acide chlorhydrique, ou par Claisen [31], [32], qui utilisa le paraldehyde au lieu de l'aldéhyde acétique), prétendent avoir recueilli une xanthone fondant à 149°. Ils lui assignent la formule iv où, à la rigueur, la formule vi, puisque il ne serait pas impossible que le méthyl-di- β -naphtoxanthène ci-dessus doive être représenté par la formule viii (le reste aldéhydique se fixant bien,

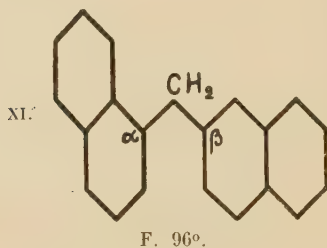
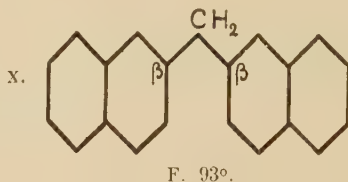
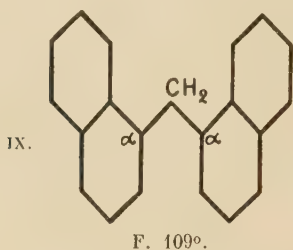


lors de la condensation avec le β -naphthol, en position ortho par rapport aux oxhydryles dans les deux molécules de naphthol, mais non symétriquement, c'est-à-dire en ortho- α dans l'une et en ortho- β dans l'autre).

Cependant, malgré l'affirmation des auteurs, leur produit d'oxydation (F. 149°), différent de la xanthone v (F. 241°),

ne peut répondre non plus ni à la formule de la xanthone iv (celle-ci fond à 194°), ni, comme nous allons le voir, à celle de la xanthone vi.

En effet, Claus et Ruppel avaient obtenu par réduction complète de leur soi-disant xanthone, à 180°, au moyen de l'acide iodhydrique, un composé (F. 137°) qu'ils considèrent comme l'un des trois dinaphtylméthanes (ix, x, xi) prévus



par la théorie et obtenus par plusieurs chimistes au moyen de diverses synthèses. Ils lui attribuent notamment la formule ix ou, à la rigueur (pour les raisons déjà mentionnées à propos de leur prétendue xanthone iv ou vi), la formule xi, et excluent la formule x, puisque l'hydrocarbure de Richter, qu'elle représente, fond à 93° et diffère de leur produit.

Or, ni la formule ix, ni la formule xi ne conviennent, la première parce qu'elle représente le dinaphtylméthane (F. 109°) obtenu par Grabowski et d'autres, la seconde parce que c'est celle du dinaphtylméthane (F. 96°) préparé par Tchitchibabine [532a] et dont il a, dans son intéressant travail, prouvé l'exactitude.

Il en résulte que le produit de Claus et Ruppel, obtenu par oxydation du méthyl-di-β-naphtoxanthène, ne peut corres-

pondre à la xanthone vi, puisque c'est précisément cette xanthone qui aurait dû fournir, par réduction complète, le dinaphtylméthane xi, alors qu'une telle réduction a conduit les auteurs à un produit différent.

La combinaison que Claus et Ruppel ont recueillie par oxydation du méthyl-di- β -naphtoxanthène ⁽¹¹⁷⁾ ne peut ainsi être représentée par la formule vi. Mais n'étant pas non plus identique aux deux autres di- β -naphtoxanthones (iv et v), elle ne peut, par conséquent, avoir la constitution d'une xanthone ⁽¹¹⁸⁾, et au produit provenant de sa réduction partielle (que les auteurs ont effectuée à l'aide de l'acide iodhydrique par exemple à 160°), autrement dit, au prétendu di- β -naphtoxanthène (F. 163°) ne peut, dès lors, être assignée aucune des trois formules (I, II, III) prévues par la théorie pour les dinaphtoxanthènes issus du β -naphtol; qu'il ne réponde pas à la f. I, cela résulte d'ailleurs, ainsi que nous l'avons signalé, de sa non-identité avec le di- β -naphtoxanthène de Wolff (F. 199°, voire 201° d'après Fosse).

(117) Pour celui-ci, nous sommes d'ailleurs enclin à adopter la formule VII et non VIII, vu qu'il n'y a pas de raison d'admettre que le reste aldéhydique se greffe différemment sur l'un et sur l'autre des deux noyaux naphtaléniques.

(118) Très probablement, l'oxydation du xanthène VII ne convertit pas le reste éthylidène, $\text{CH}_3\text{CH}<$, en groupement carbonyle, mais en un autre radical.

CHAPITRE III

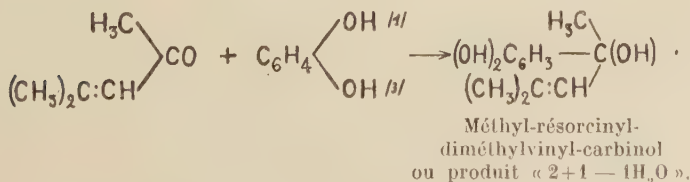
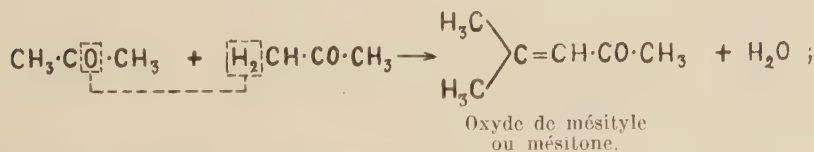
MÉTHYL-RÉSORCINYL-DIMÉTHYL VINYL-CARBINOL (MÉTHYL-[DIOXY-2,4-PHÉNYL-1]-[DIMÉTHYL-2',2'-VINYL]-CARBINOL) ET COMBINAISONS HOMOLOGUES

Par union, au sein de l'acide chlorhydrique dilué, de deux molécules d'acétone, ou de ses homologues (méthyléthylcétone, méthylpropylcétone, acétophénone), avec une molécule de résorcine, dans des conditions que nous précisons au cours de ce chapitre, on obtient des substances cristallines, différentes des produits que nous avons décrits jusqu'ici.

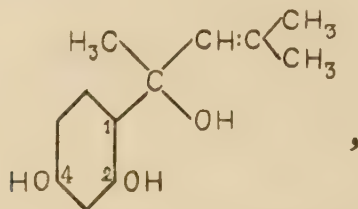
Leurs analyses, celles de leurs dérivés, ainsi que certaines analogies, permettent de conclure que ce sont des composés éthyléniques substitués.

D'une manière générale, la réaction peut s'expliquer par la formation transitoire, entre les deux molécules de cétone mises en œuvre, d'une molécule de cétone éthylénique. Celle-ci, par copulation avec la molécule de résorcine, engendrerait alors l'alcool-phénol éthylénique.

Dans le cas, par exemple, de l'acétone, on aurait la succession suivante de réactions :



Le produit final, devant être représenté, selon toute vraisemblance, par la formule développée :



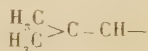
Méthyl-[dioxo-2,4-phényl-1]-[diméthyl-2',2'-vinyl]-carbinol.

sera dès lors désigné sous le nom précis de méthyl-[dioxo-2,4-phényl-1]-[diméthyl-2',2'-vinyl]-carbinol ⁽¹¹⁹⁾.

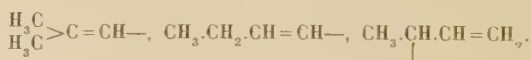
Les cétones *symétriques à radicaux polycarbonés*, telles que la diéthyl- et la dipropylcétone, ne nous ont pas fourni de dérivés éthyléniques semblables. Cela s'expliquerait par le fait qu'elles sont beaucoup moins aptes à se condenser sur elles-mêmes pour engendrer les homomésitones respectives.

On remarquera que les carbinols du type ci-dessus, tout en ayant la même forme « 2 + 1 — 1H₂O » que les acétals cycliques (cf. § 11 de la première partie, p. 59), possèdent une structure différente. On remarquera en outre que, se formant par union de quantités équimoléculaires de cétone éthylénique et de phénol (résorcine), ils ne sont autres que des représentants (relativement rares) de carbinols « 1 + 1 » (cf. § 7, p. 49).

119) Au lieu d'appeler le groupe



diméthyl-2,2-vinyle, on pourrait tout aussi bien le nommer isobutényle secondaire. Nous donnons toutefois la préférence au premier terme, l'autre pouvant prêter à confusion : la théorie prévoit, en effet, huit radicaux butényle, dont trois secondaires, à savoir



§ 1. — Préparation et purification des carbinols éthyléniques.

Le procédé le plus avantageux pour obtenir le méthyl-résorcinyldiméthylvinyl-carbinol est le suivant :

Une molécule de résorcine et deux molécules d'acétone sont dissoutes dans une quantité d'eau égale, à peu près, à trois ou quatre fois le volume d'acétone utilisée. On acidule par l'acide chlorhydrique, en ayant soin — si l'acide est concentré — de ne se servir que d'un volume ne dépassant pas le tiers du mélange. Puis, on chauffe pendant une dizaine d'heures à la température de 90 à 100° environ.

La purification du produit obtenu s'effectue par plusieurs dissolutions dans un alcali, suivies de reprecipitations par un acide; on l'achève par quelques cristallisations dans l'alcool dilué et dans l'acide acétique.

La technique à suivre est sensiblement la même lorsqu'on remplace l'acétone par la *méthyléthylcétone*, la *méthylpropylcétone* ou l'*acétophénone*.

Cependant, dans ce dernier cas, c'est l'alcool et non l'eau qu'on utilise comme solvant, malgré quoi une assez grande quantité d'acétophénone demeure encore inaltérée.

Avec la méthylpropylcétone, la réaction est plus lente qu'avec ses homologues inférieurs.

Ni la *diéthylcétone*, ni la *butyrone* ne nous ont, comme nous l'avons dit, fourni, dans ces conditions opératoires, de corps phénoliques semblables.

§ 2. — Propriétés et dérivés des carbinols éthyléniques.

COMPOSÉ RÉSULTANT DE L'UNION DE LA RÉSORCINE AVEC L'ACÉTONE.

Cette combinaison, qui s'obtient avec un bon rendement, se présente sous forme de cristallites incolores.

Elle est insoluble dans l'eau et se dissout, par contre, dans la plupart des autres solvants usuels.

Ses solutions alcalines sont rouge brun.

Elle fond à 151,5° (sans correction).

Desséchée à 110°, son analyse a donné les valeurs 68,90 % en C et 7,95 % en H.

En solution acétique, elle *absorbe aisément le brome* et fournit un dérivé bromé cristallin.

Soumise à la benzoïlation par la méthode de Schotten-Baumann⁽⁸⁹⁾, elle conduit à un *benzoate*.

Par le procédé de méthylation de Ullmann⁽⁹⁰⁾ ⁽⁹¹⁾, on recueille un *éther-oxyde méthylique*.

Ces deux dérivés sont cristallisés et de *teinte brunâtre*. Nous ne les avons pas encore étudiés de près, mais il est peu probable qu'on les obtienne incolores par purification.

Un *acétate* fut préparé par action de l'anhydride acétique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (Méthode de Skraup); un court chauffage au bain-marie peut être nécessaire. Versé dans l'eau, essoré, lavé, d'abord avec un peu de solution alcaline diluée, puis à l'eau, cristallisé enfin dans l'alcool aqueux, le produit obtenu est incolore et fond à 163° (sans correction). Desséchée à 110°, il a fourni à l'analyse les nombres 66,08 % en C et 7,18 % en H.

COMPOSÉS RÉSULTANT DE L'UNION DE LA RÉSORCINE
AVEC LA MÉTHYLÉTHYLÉTONE, LA MÉTHYLPROPYLÉTONE
OU L'ACÉTOPHÉNONE.

La combinaison issue de la *méthyléthylcétone* fond à 116,5-117° (sans correction). Il est inutile de la faire cristalliser à plusieurs reprises, car elle est pure d'emblée.

Desséchée à 80°, elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. C 71,00 %; H 8,09 %. II. C 69,97 %; H 8,50 %.

Le rendement en cette combinaison est presque aussi bon que celui en composé issu de l'acétone.

Elle possède des propriétés en tous points semblables à celles de ce dernier composé. C'est ainsi qu'elle donne, dans les mêmes conditions expérimentales, un dérivé acétylé dont l'analyse fit ressortir les nombres 67,29 % en C et 7,86 % en H, et qui fond à 110° (sans correction).

La *méthylpropylcétone* réagit, comme nous l'avons dit, plus lentement que ses homologues inférieurs. Néanmoins, elle nous a également fourni un produit soluble dans les alcalis. Celui-ci n'est cependant pas homogène et le rendement de la réaction laisse à désirer.

Enfin, à partir de l'*acétophénone*, on obtient, à côté d'une assez grande quantité de cétone intacte, une quantité relativement faible d'un produit brun noir, soluble également dans les alcalis et que nous n'avons pas encore réussi à purifier.

§ 3. — Édifice moléculaire des carbinols éthyléniques.

L'ensemble des résultats que nous venons de donner permet de supposer que les produits obtenus par condensation de l'acétone, ou de ses homologues, avec la résorcine, dans les conditions expérimentales décrites, sont des alcools-phénols (oxycarbinols) formés par union d'une molécule du diphénol avec une molécule d'une cétone (mésitone, voire homomésitone) prenant naissance en premier lieu et issue de deux molécules de la cétone primitive (voir schéma de la réaction, p. 183). Il importe néanmoins de préciser que nous ne considérons pas encore une pareille interprétation comme définitive.

L'idée de la production d'une cétone éthylénique intermédiaire nous a été suggérée par un travail de Széki [421], où il admet que, dans la condensation effectuée sous l'influence d'un catalyseur acide (H_2SO_4) entre un dérivé de phénol (éther triméthylque de l'oxyhydroquinone) et l'acétone, celle-ci se transforme tout d'abord en oxyde de mésityle (cf. § 12, p. 61). Du reste, dans des publications plus récentes, dues à Niederl [460] et à Niederl et Casty [462], ces auteurs considèrent, eux aussi, les produits qu'ils ont préparés à partir de l'o-, du m- ou du p-crésol et de l'acétone, en présence de l'acide sulfurique, comme des dérivés de la mésitone transitoirement formée (cf. alinéa e, p. 84).

Notons en passant que les produits réactionnels de Niederl et de son collaborateur ne possèdent pas le caractère phénolique et qu'il serait impossible d'attribuer à nos combinaisons des édifices moléculaires analogues à ceux que les auteurs admettent pour les leurs, de même d'ailleurs qu'à celui du composé de Széki; on ne peut pas non plus adopter, pour nos combinaisons, des formules analogues à celles par

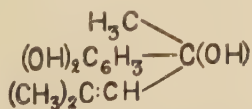
lesquelles Niederl [463] représente les dérivés qu'il a obtenus à partir de l'oxyde de mésityle et des monooxybenzènes (cf. alinéa f, p. 85).

Le résultat négatif que nous ont donné la diéthylcétone et la dipropylcétone peut être aisément expliqué par le fait que ces cétones *symétriques*, à radicaux polycarbonés, n'engendrent que très difficilement les homomésitones respectives.

En effet, comme nous l'avons déjà signalé antérieurement ⁽¹²⁰⁾, quelques essais nous ont montré, qu'en *soumettant la diéthyl- ou la dipropylcétone à l'action de quantités variables d'acide chlorhydrique*, elles ne fournissaient pas d'homomésitones. Ceci a été d'ailleurs récemment confirmé de façon indubitable par Colonge [559] (de même que par G. A. R. Kon et Leton [560]) qui, dans son travail très détaillé et systématique, montra que l'acide chlorhydrique (contrairement à HBr), dans les conditions réactionnelles les plus diverses, ne provoquait pratiquement pas la condensation de ces cétones. D'autre part, Ekeley et Carpenter [542a], à l'aide de l'éthylate de sodium, ainsi que Grignard et Fluchaire [534a], avec le butylate de bromomagnésium, ne purent obtenir à partir de ces cétones que de très faibles quantités de cétones éthyléniques.

Cet ensemble de faits s'accorde donc très bien avec nos résultats et nous permet de considérer, ainsi qu'il a été dit, nos produits comme des alcools-phénols éthyléniques.

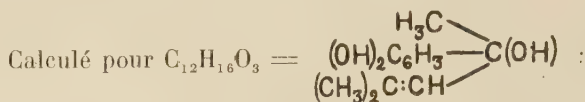
Suivant cette interprétation, le produit réactionnel de l'acétone avec la résorcine sera représenté par la formule :



Méthyl-résorcinyldiméthylvinyl-carbinol
ou produit « 2 + 1 — 1H₂O ».

(120) Kroll [536b].

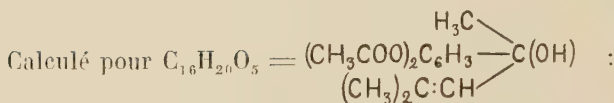
Les résultats des analyses cadrent bien avec les nombres qu'une telle formule exige :



C	69,23	%
H	7,69	%.

Trouvé :

C	68,90	%
H	7,95	%.



Dérivé diacétylé.

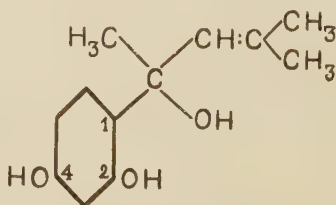
C	65,75	%
H	6,85	%.

Trouvé :

C	66,08	%
H	7,18	%.

Il est intéressant d'observer en outre que le rapport stoechiométrique des constituants, dans cet alcool-phénol, est le même que dans la combinaison moléculaire obtenue par Schmidlin et Lang [373] à partir de l'acétone et de la résorcine (cf. p. 142 et suivantes).

La formule développée du produit est, selon toute vraisemblance, la suivante :



Méthyl-[dioxy-2,4-phényl-4]-[diméthyl-2',2'-vinyl]-carbinol.

puisque, d'habitude, quand la position para relativement à l'oxhydryle du phénol est libre, c'est là que va se greffer le reste cétonique (cf. § 2, p. 21 de la première partie).

Les analyses cadrent bien aussi avec une formule d'oxycarbinol éthylénique pour le produit issu de la méthyléthylcétone et de la résorcine :

Calculé pour $C_{14}H_{20}O_3$:

C	71,48 %
H	8,47 %.

Trouvé :

	I.	II.
C	71,00	69,97 %
H	8,09	8,50 %.

Calculé pour le dérivé diacétylé $C_{18}H_{24}O_5$:

C	67,50 %
H	7,50 %.

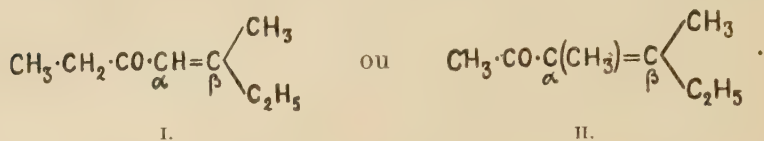
Trouvé :

C	67,29 %
H	7,86 %.

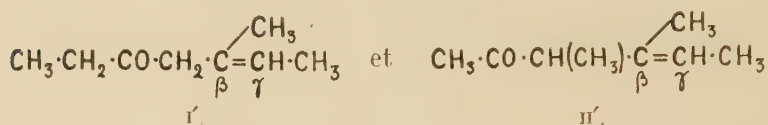
Que le point d'attache de la résorcine soit le groupement carbonyle, plutôt que la double liaison, nous croyons pouvoir en apporter facilement les preuves. Mais il serait évidemment bon de vérifier avant tout si, dans nos conditions expérimentales, la mésitone, voire les homomésitones, prennent effectivement naissance, c'est-à-dire si l'on réussirait à les obtenir en effectuant la réaction dans les mêmes conditions, mais en l'absence de résorcine. Or, jusqu'ici, les essais tentés, dans ce sens, restèrent infructueux. Il serait non moins utile d'établir si la mésitone, voire les homomésitones, sont aptes à se combiner directement avec la résorcine pour former les mêmes produits réactionnels que l'acétone, voire ses homologues.

D'autre part, si dans le cas du dérivé de l'acétone, ou plutôt de la mésitone, la figuration, comme alcool-phénol, du produit obtenu ne présente aucune difficulté, dans celui, par exemple, du dérivé de la méthyléthylcétone, plus précisément du dérivé de l'homomésitone, on se heurte à un obstacle. On ne

saurait dire, en effet, pour le moment, si l'homomésitone qui se formerait ici posséderait la structure :



Abbott, G. A. R. Kon et Satchell [555a] de même que Colonge [556a], [559] ont montré récemment que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la méthyléthylcétone se condensait en un composé répondant à la formule II, et notre choix tomberait dès lors sur cette formule plutôt que sur l'autre. Mais la question est encore plus complexe du fait qu'il peut y avoir, outre les corps I et II, leurs isomères :



(la double liaison étant susceptible de se déplacer, comme l'ont montré Kon et ses collaborateurs [555a], [560], de la position α, β à la position β, γ) et que les autres cétones, en produisant les homomésitones, semblent ne pas le faire d'après un seul et même schéma. En ce qui concerne en particulier la méthylpropylcétone, les avis des auteurs qui l'ont condensée au moyen de l'acide chlorhydrique ne concordent pas; tandis que Colonge [559] affirme qu'elle fournit une homomésitone analogue à I, G. A. R. Kon et Leton [560] prétendent qu'elle conduit à une homomésitone du type II.

Que les diverses cétones se comportent différemment, nous l'avons vu, du reste, sur l'exemple des cétones symétriques à radicaux polycarbonés qui ne produisent pas du tout d'homomésitones ou en produisent très peu.

Pour toutes ces raisons, bien que les formules développées que nous proposons nous paraissent parfaitement rationnelles, nous préférons nous abstenir encore de les poser avec certitude.

CHAPITRE IV

MÉTHODE CHRONOMÉTRIQUE DE DOSAGE DE L'ACÉTONE ET DE QUELQUES-UNS DE SES HOMOLOGUES AU MOYEN DE LA RÉSORCINE

Nous avons pu mettre au point une nouvelle méthode chronométrique de dosage de l'acétone en particulier, et des cétones à faible poids moléculaire en général.

Cette méthode, utilisant la résorcine, est très simple et d'un emploi facile. Elle peut prendre place à côté de la méthode chronométrique bien connue de Denigès [528b], laquelle utilise, au lieu de la résorcine, un sel de mercure.

Il importe de préciser, avant d'entrer dans les détails du procédé, que nos expériences ont été effectuées avec des cétones purifiées « Poulenc », à la température ambiante (16°) et en utilisant de préférence des tubes à essais de petite dimension (0,8 cm de diamètre et 10 cm de longueur).

Si dans un tel tube contenant 2 cm³ d'une liqueur diluée d'acétone on verse vivement, mais avec précaution et en les faisant couler le long de la paroi, 2 cm³ d'une solution de 0,4 g de résorcine dans 5 cm³ d'acide sulfurique concentré, on voit, un certain temps après que cette solution est allée au fond du tube, apparaître entre les deux liquides un anneau ressemblant à une petite fumée grisâtre. L'anneau se manifeste tout à coup, s'agrandit rapidement et va s'agglomérant

en un composé amorphe de teinte grise. Il est nécessaire d'acquérir une certaine habitude, afin de pouvoir saisir juste le début de l'apparition de l'anneau, car c'est à cet instant précis qu'on lit au chronomètre le temps t écoulé.

L'expérience a montré que ce temps est inversement proportionnel à la concentration de l'acétone.

Dans le cas où l'on prend 2 cm^3 d'une solution de $0,318 \text{ g} = 0,4 \text{ cm}^3$ d'acétone pour 100 cm^3 d'eau, c'est-à-dire où la concentration est de $\frac{0,318 \cdot 100}{100 + 0,318} = 0,317 \%$ en acétone, il est exactement de : $t_{0,317} = 5'25'' = 325''$.

On peut dès lors écrire l'équation :

$$c : 0,317 = 325 : t ,$$

où c représente la concentration cherchée de l'acétone et t le temps qui sépare la fin de l'addition de la solution résorcinique du début de l'apparition de l'anneau.

On en tire un coefficient :

$$K = ct = 0,317 \cdot 325 = 103$$

qui conduit à la formule donnant la valeur de la concentration en poids :

$$c = \frac{103}{t} \text{ g d'acétone pour } 100 \text{ g de mélange.}$$

On peut établir de même une autre formule, fournissant la valeur de la concentration en volumes :

$$K_1 = c_1 t = \frac{0,4 \cdot 100}{100 + 0,4} \cdot 325 = 0,3984 \cdot 325 = 129,48 ,$$

d'où :

$$c_1 = \frac{129,48}{t} \text{ cm}^3 \text{ d'acétone pour } 100 \text{ cm}^3 \text{ de mélange.}$$

Enfin, si l'on multiplie $c_1 = \frac{129,48}{t}$ par 0,795, c'est-à-dire

par la densité de l'acétone, on obtient une dernière formule :

$$c_2 = \frac{102,93}{t} \text{ g d'acétone pour } 100 \text{ cm}^3 \text{ de mélange.}$$

La technique que nous avons décrite peut être d'ailleurs légèrement modifiée.

Au lieu de faire couler la liqueur sulfurique de résorcine dans la solution d'acétone, on peut opérer en sens inverse, mais cela est moins pratique. On peut aussi n'utiliser que 3 cm³ d'acide sulfurique concentré, au lieu de 5, pour dissoudre le décigramme de résorcine. Enfin, on peut apporter toutes sortes de modifications quant à la température et aux quantités d'acide sulfurique et de résorcine employées.

L'application de cette méthode de titrage à des homologues de l'acétone a montré qu'on obtient également de bons résultats avec la méthyléthylcétone. De même la méthylpropylcétone et la diéthylcétone peuvent encore être dosées; mais, en règle générale, la réaction est de moins en moins facile à mesure qu'on passe aux cétones à poids moléculaire plus élevé, de sorte que, dans les conditions ci-dessus exposées, les termes supérieurs ne peuvent être déterminés quantitativement. Avec la valérone par exemple, l'anneau n'apparaît même pas après vingt-quatre heures.

Dans le tableau suivant, nous indiquons d'ailleurs quelques données concernant l'application de notre méthode à plusieurs cétones, dans les conditions que nous rappelons en tête.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES :

volume de solution sulfurique de résorcine à 0,1 g/5 cm³ : 2 cm³;
volume de solution cétonique aqueuse à 0,4 cm³/100 cm³ : 2 cm³;
température ambiante (16°).

Cétone	Poids moléculaire	Temps après lequel apparaît l'anneau
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ acétone	58	5'25"
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ méthyléthylcétone	74	7'10"
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ méthylpropylcétone	86	11'5"
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ diéthylcétone	86	19'45"
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ butyrone	114	Après 2 heures, aucune réaction; au bout de 24 heures, quelque trouble.
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ isobutyron	114	Aucun changement après 24 heures.
$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ valérone	142	id.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ acétylacétone	100	Après 24 heures, trouble à peine visible.

De ce tableau découle, de façon évidente, que l'aptitude à réagir décroît quand augmente le poids moléculaire de la cétone. Elle décroît aussi quand on passe d'une cétone asymétrique (méthylpropylcétone) à une cétone symétrique (diéthylcétone).

En ce qui concerne l'inactivité de l'acétylacétone, il faut sans doute en voir la cause dans son poids moléculaire relativement élevé. Cependant, le fait que les 1,3-dicétones réagissent avec les phénols d'une manière particulière (cf. ali-

née 1°, p. 14 de la première partie et p. 452) doit être également pris en considération.

Dans les conditions décrites, la réaction ne peut être appliquée au dosage des aldéhydes (du moins à celui des termes les plus simples) car elle a lieu trop rapidement, même en les employant à de très faibles concentrations. Par exemple avec l'acétaldéhyde à 0,03 %, on obtient immédiatement un précipité assez abondant. Néanmoins, en changeant convenablement les conditions opératoires, on pourra peut-être parvenir à des résultats satisfaisants.

Des expériences faites avec d'autres phénols, tels que le phénol ordinaire, la pyrocatechine, l'hydroquinone, l'orcine, le pyrogallol, la phloroglucine, les o-, m- et p-crésols, ont montré que ceux-ci n'étaient pas susceptibles de remplacer la résorcine dans notre méthode chronométrique.

Disons enfin, pour terminer, qu'il y a tout lieu de supposer que la méthode décrite pourra être utilisée avec succès, tant dans les recherches biologiques que dans l'industrie chimique : par exemple pour titrer l'acétone dans des produits naturels, tels que l'urine, ou pour le dosage rapide et commode des cétones dans diverses fractions de certains distillats

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1. Les réactions de condensation entre corps phénoliques d'une part, et dérivés aldéhydiques ou cétoniques d'autre part, ont été l'objet d'une multitude de recherches, multitude justifiée et par l'intérêt de la question et par sa complexité.

Il nous a paru utile de chercher à rassembler toutes ces recherches et de les classer dans un ordre systématique, d'où l'étude critique qui constitue la première partie de notre travail. Certains rapprochements auxquels nous avons été conduit nous ont amené à comparer des résultats, à discuter des affirmations, à tirer même des conclusions personnelles : entre autres à formuler certaines hypothèses sur la marche extrêmement complexe des réactions de condensation aldéhyde-phénol ou cétone-phénol (hypothèse, par exemple, d'une réaction en 5, voire 7 stades).

Cette partie, à vrai dire non expérimentale, est de ce fait autre chose qu'un historique pur et simple — encore croyons-nous qu'elle présenterait de ce seul chef, un réel intérêt pour tous ceux qui s'intéressent à la question des résines synthétiques aldéhydo- ou céto-phénoliques.

2. Au cours de nos recherches expérimentales, nous avons été amené à constater que, dans certaines conditions particulières, l'acétone et la résorcine étaient capables de se condenser avec perte d'eau, pour donner un tétraphénol cristallisé, le diméthyl-dirésorcinéméthane (diméthyl-[tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane). La réaction s'effectue en plusieurs stades dont l'un est particulièrement facile à isoler

« acétone-résorcine » de Causse). La production du tétraphénol est accompagnée d'un certain nombre de réactions ayant lieu concurremment avec elle.

3. Le diméthyl-dirésorcineméthane nous a fourni une série de dérivés caractéristiques, de même que son hydrolyse nous a conduit à un résultat confirmant sa structure.

4. En outre, il est susceptible de subir une déshydratation et de donner naissance à un dérivé cristallisé du xanthène, fluorescent et coloré, le dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène, dont la caractéristique la plus intéressante est de posséder des propriétés basiques, dues à son oxygène pontal. Des sels d'oxonium peuvent ainsi en dériver, qui ont été isolés.

5. En modifiant les conditions opératoires, il est possible d'orienter la réaction entre l'acétone et la résorcine dans un sens tel qu'il se forme un alcool-phénol éthylénique cristallisé : le méthyl-résorcinyldiméthylvinyl-carbinol (méthyl-dioxy-2,4-phényl-1)-[diméthyl-2',2'-vinyl]-carbinol) qui nous a également fourni une série de dérivés caractéristiques.

6. Nous avons étendu nos recherches à plusieurs homologues de l'acétone, tels que la méthyléthyl-, la méthylpropyl-, la diéthyl- et la dipropyl-cétone ainsi que l'acétophénone. Les résultats acquis sont, en principe, tout à fait comparables ou analogues à ceux obtenus avec le terme le plus simple. Il est cependant à noter que les cétones sont particulièrement aptes à réagir avec la résorcine lorsque leur poids moléculaire est faible et aussi, dans certains cas (formation de carbinols éthyléniques), lorsqu'elles présentent une dissymétrie de structure.

7. Nous avons mis au point, en outre, une réaction qui permet d'utiliser la résorcine pour le dosage de l'acétone en particulier, et des cétones légères en général. Le dosage a l'avantage d'être chronométrique et par suite très simple. Sa précision est satisfaisante.

Ces résultats, et notamment la production du diméthyl-di-résorcineméthane, du dioxydiméthylxanthène et du méthyl-résorcinyldiméthylvinyl-carbinol ainsi que des composés homologues, sont susceptibles d'apporter un éclaircissement utile sur les condensations compliquées des cétones avec les phénols, condensations dont dérivent un certain nombre de résines synthétiques industrielles et dont on ignore la plupart du temps le mécanisme.

Enfin, nous espérons que notre méthode chronométrique de dosage, bien que son emploi soit limité aux cétones à faible poids moléculaire, sera d'un secours appréciable en biologie, en analyse médicale, ainsi que dans l'industrie.

TABLES BIBLIOGRAPHIQUES

Abréviations utilisées au cours des tables.

Acta Szegedin.	Acta Szegedin.
Am. Chem. Soc.	American Chemical Journal.
Annalen	Annalen der Chemie (Liebig's).
Annales	Annales de Chimie (et de Physique).
An. Soc. Esp.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft.
Biochem. J.	Biochemical Journal.
Bull.	Bulletin de la Société Chimique de France.
Bull. Ac. Roum.	Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine.
Brit. Soc. Chem. Industry	British Society of Chemical Industry (voire même J. Soc. Chem. Industry).
C.	Chemisches Zentralblatt.
Caoutch. et Gutta-Per.	Caoutchouc et la Guttapercha (Le).
Chemikerztg.	Chemikerzeitung.
Chem. News	Chemical News (The).
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad.
Chim. et Industr.	Chimie et Industrie.
C. R.	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
C. R. Soc. Scs. Varsovie	Compte Rendu de la Société des Sciences de Varsovie (en polonais).
Farbe u. Lack	Farbe und Lack.
Gaz. Chim. Ital.	Gazetta Chimica Italiana.
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
Jahresber.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society (The).
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society (London).
J. Indian Chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society.
J. Industr. Engin. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
J. pr. Chem.	Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Industry	Journal of the Society of Chemical Industry.
J. Soc. Chem. Industry (Japan)	Journal of the Society of Chemical Industry (Japan Supplement).
J. Soc. Russe	Journal de la Société Physico-Chimique Russe (en russe).
Kunststoffe	Kunststoffe.
Mates Gr ^{es}	Matières Grasses.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie (Wiener).
Monit. Scient.	Moniteur Scientifique.
Pharm. Post	Pharmazeutische Post.
Proc. Kon. Ak. Wet.	Proc. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Pr.-verb. Soc. Phys. Nat. Bx.	Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux.
Rev. Chim. Industr.	Revue de Chimie Industrielle.
Quart. J. Indian Chem. Soc.	Quarterly Journal of the Indian Chemical Society.
Seifensiederztg.	Seifensiederzeitung.
Sitzber. Preuss. Ak. Wiss.	Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften.
Z. ang. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. phys. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie.

TABLE I
Travaux sur les condensations entre aldéhydes et phénols.

N° de la référence	AUTEURS	Année	PÉRIODIQUES tome, [série], page] ou ouvrages	REMARQUES	Pages où est citée la référence
1.	Baeyer.	1872	Ber., 5, 25.		9, 17, 43, 72, 82.
2.	d°	»	Ber., 5, 280.		43, 72.
3.	d°	»	Ber., 5, 1094.		9, 43, 72, 82.
4.	d°	1874	Ber., 7 II, 1186.		43.
5.	Jaeger.	»	Ber., 7 II, 1197.		20.
6.	ter Meer.	»	Ber., 7 II, 1200.		9, 20, 24.
7.	Liebermann et Schwarzer.	1876	Ber., 9 I, 800.		72.
8.	Wallach.	1878	Annalen, 193, (1 61) 41-42.		17, 56, 67.
9.	Fabinyi.	»	Ber., 11 I, 283.		20.
10.	Steiner.	»	Ber., 11 I, 287.		20
11.	Liebermann.	»	Ber., 11 I, 1436.		56, 72, 82, 144.
12.	Baeyer.	1879	Ber., 12 I, 645.		43.
13.	Doebner.	»	Ber., 12 II, 1465.		20.
14.	Böttinger.	1881	Ber., 14 I, 1235.		44, 69.
15.	Etti.	1882	Monatsh., 3, 637.	D'après Ber., 15 II (Ref.) [1882], 2623.	20.
16.	Aktiengesell- schaft für Ani- linfabrikation à Berlin.	»	Brev. allem., 23.775.	D'après Ber., 16 II (Ref.) [1883], 2541.	17, 23, 73.
17.	Michael.	1883	Am. Chem. J., 5 [1883-84], 338.		18, 43, 44, 72, 81, 82, 86, 90.
18.	Michael et Co- mey.	»	Am. Chem. J., 5 [1883-84], 349.		17, 43, 44, 77, 81.
19.	Trzcinski.	»	Ber., 16 II, 2835.		47, 70, 72.
20.	d°	1884	Ber., 17 I, 499.		47, 72.
21.	Pechmann.	»	Ber., 17 I, 929.		17, 55, 75.
22.	Pechmann et Welsh.	»	Ber., 17 II, 1646.		17, 55, 75.
23.	Zulkowsky.	»	Monatsh., 5, 115.	Cité dans Schmidlin et Lang [180] à la p. 900.	56, 73, 82, 144
24.	Nencki.	1886	Arch. exp. Path., 20, 332.	D'après Ber., 19 Ref. [1886], 605.	18.
25.	Baumann.	»	Ber., 18 I, 258.		8.
26.	d°	»	Ber., 18 I, 883.		8.
27.	Molisch.	1886	Monatsh., 7, 198.	D'après Ber., 19 Ref. [1886], 746.	18.
28.	Michael et Ry- der.	1886(?)	Am. Chem. J., 9, 130. Ou Ber., 19 I [1886] 1388.	D'après Ber., 20 Ref. [1887], 505.	17, 43, 44, 47, 57, 72, 77, 81.
29.	Baumann.	1886	Ber., 19 II, 2803.		8.
30.	Claus et Trainer	»	Ber., 19 II, 3004.		20, 36.
31.	Claisen.	»	Ber., 19 II, 3316.		18, 20, 24-26, 36, 38, 39, 72, 139, 181.
32.	d°	1887	Annalen, 237, 261.		9, 18, 20, 24-26, 36, 38, 39, 48, 72, 139, 181.
33.	Fasbender.	»	Ber., 20 I, 460.		8.
34.	Liebermann et Seidler.	»	Ber., 20 I, 873.		29, 54, 64, 72.
35.	Michael.	»	Ber., 20 I, 1572.		43, 44, 72.
36.	Wesener.	1888	Dissert., Fribourg- en-Brigau.	Cité dans Claus et Ruppel [508].	25, 181.
37.	Geigy et C ^{ie} à Bâle.	1889	Brev. allem., 49.970	Cité dans Caro [56].	20, 32, 41.
38.	Farbenfabriken vormals Bayer u. C ^{ie} à Elberfeld	»	Brev. allem., 62.574	Cité dans Biehringer [85] et Biehr- ringer [179] à la p. 316.	20, 25, 31.
39.	d°	»	Brev. allem., 58.788	D'après Ber., 24 Ref. [1891], 926.	25, 31.
40.	Leonhardt et C ^{ie} , à Mulheim.	»	Brevets allem., n° 58.955; 59.003; demande de bre- vet, L. 5.765.	D'après Ber., 24 Ref. [1891], 925 et 928 ainsi que Biehringer [85].	17, 20, 25, 31.
41-310.	Farbenfa- briken vormals Bayer u. C ^{ie} , à Elberfeld.	»	Brev. allem. (de mande de bre- vet), F. 4.520.	Cité dans Biehringer [179] à la p. 311.	12, 17, 34.
42=311.	d°	»	Brev. allem., 57.151.	D'après Ber., 24 Ref. [1891], 686.	12, 17, 34.

43. Roussanoff.	1889 Ber., 22/II, 1943.		20, 47, 48, 57.
44. Roussanoff.	1891 J. Soc. Russe, 23. I, 217.	D'après Ber., 25/Ref. [1892], 333.	20, 39.
45. Kleeberg.	» Annalen, 263, 283.		13, 72, 81.
46. d°	» Annalen, 264, 351.		43, 72.
47. Bertoni.	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 107.	D'après Bull., 8 [III] [1892], 267.	17, 20.
48. Varda et Zenoni.	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 174.	D'après Bull., 8 [III] [1892], 268.	17, 20, 144.
49. Varda.	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 183.	D'après Bull., 8 [III] [1892], 269.	20, 24.
50. Mazzara et Leonard.	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 251.	D'après Ber., 24 Ref. [1891], 569.	16, 35.
51. d°	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 256.	D'après Ber., 24/Ref. [1891], 570.	16, 35.
52. Bertoni et Zenoni.	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 331.	D'après Bull., 8 [III] [1892], 269.	20.
53. Siboni.	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 340.	D'après Bull., 8 [III] [1892], 270.	20.
54. Varda.	» Gaz. Chim. Ital., 21. II, 345.	D'après Bull., 8 [III] [1892], 271.	20.
55. Herzberg et Noelting.	1892 Chemikerztg., 16 (?), n° 12, p. (?).	Cité dans Caro [56].	20.
56. Caro.	» Ber., 25/I, 939.		20, 32, 72.
57. Eliasberg et Friedländer.	» Ber., 25, 1758.		16, 32.
58. Caro.	» Ber., 25/II, 2671.		32.
59. Hosaeus.	» Ber., 25/II, 3213.		20, 39, 179.
60. Tollens.	— Ouvrage inédit.	Cité dans Hosaeus [59].	81.
61. Abel.	1892 Ber., 25/II, 3477.		20, 39, 179.
62. Wolff.	1893 Ber., 26/I, 84.		20, 25, 26, 39, 178.
63. Caro.	» Ber., 26/I, 254.		20, 32.
64. Elbs.	» J. pr. Chem., 47 [II], (44-79) 60. 66 et suivantes.		20, 21, 24-26, 39.
65. Zenoni.	» Gaz. Chim. Ital., 23. II, 215.	Cité dans Hewitt et Turner [105] et Dischendoerfer [257].	20, 25, 39.
66. K. Hoffmann.	» Ber., 26/I, 1139.		43, 73.
67. Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning à Höchst-sur-le-Mein.	» Brev. allem. 72.490.	D'après Ber., 27/Ref. [1894], 226 et Schöpf [72].	20, 24, 41.
68. d°	» Brev. allem., 73.946	D'après Ber., 27 Ref. [1894], 481 et Schöpf [72].	20, 24.
69. d°	» Brev. allem., 73.951	d°	20, 24.
70. Buttenberg.	1894 Annalen, 279, 330-334.		20, 25, 39, 58.
71. Wiechell.	» Annalen, 279, 337.		9, 20, 21.
72. Schöpf.	» Ber., 27 II, 2321.		20.
73. Dahl et C ^{ie} à Barmen.	1894 (?) Brev. allem., n° (?).	Cité dans Manasse [74].	88.
74. Manasse.	1894 Ber., 27/II, 2409.		18, 71, 86, 88.
75. Farbenfabriken vormals Bayer u. C ^{ie} à Elberfeld.	» Brev. allem., 85.588 (brev. amér., Manasse, 526.786).	D'après Ber., 29/Ref. [1896], 522 et Manasse [74].	86.
76. Lederer.	» J. pr. Chem., 50 [II], 223.		86.
77. Heyden Nachfolger à Radebeul.	» Brev. amér., 563.975	D'après Ber., 29/Ref. [1896], 813 et Lederer [76].	86.
78. (?)	1894 (?) Brev. allem., 87.335.	Cité dans Wichelhaus [189] à la p. 111.	9, 74.
79. Causse.	1894 Annales, 1 [VII], 90.	Avait déjà été publié partiellement dès 1885 dans les C. R. et le Bull.; entre autres : Bull., 47 [II] [1887], 88 et Bull., 3 [III] [1890], 861.	17, 56-58, 58, 77.
80. Bistrzycki et Oehlert.	» Ber., 27/II, 2632.		17, 29, 54, 64.
81. Möhlau et Koch.	» Ber., 27/II, 2887.		17, 20, 25, 28, 29, 33, 34, 37, 43, 81, 113.
82. Biehringer.	» Ber., 27/II, 3299.		17, 20, 25, 34.
83. Klinkerfues.	1895 Dissert., Marbourg.	Cité dans Fritsch [88] à la p. 348.	9, 17, 21, 78.
84. Hewitt et Pope.	1896 J. Chem. Soc., 69, 1265.	D'après Ber., 29 Ref. [1896], 776.	17, 20, 37, 77.

85. Biehringer.	1896 J. pr. Chem., 54 [II], 217.		17, 20, 25, 34.
86. Doeberner.	» Arch. Pharm., 234, 610.	D'après C. [1897], I, 167.	8, 20.
87. Councier.	» Chemikerztg., 20 n° 61, p. 585-599.	D'après Ber., 29/Ref. [1896], 990, ainsi que Clowes (et Tollens) [97]	9, 20, 50, 78.
88. Fritsch.	1897 Annalen, 296, 344-361.		17, 24, 42, 53, 67, 79.
89. Kahl.	1898 Ber., 31 I, 143.	Cf. également R. Meyer et Conzetti Ber., 32/II [1899] (2103-2108) 2107.	20, 29, 43, 56, 70, 78.
90. Michael.	» J. pr. Chem., 57 [II], 334.		20, 25, 43-45, 48, 55, 57, 70.
91. Möhlau et Kahl.	» Ber., 31/I, 259.		17, 20, 25, 29, 72.
92. d°	» Ber., 31/I, 266.		25, 29, 72.
93. Goldschmidt à Francfort-sur-le-Mein.	» Brev. allem., 101.191	D'après C. [1899], I, 959.	81.
94. Bistrzycki et Yssel de Schepper.	» Ber., 31/III, 2790.		17, 54.
95. Gnehm et Schüle.	» Annalen, 299, 347-367.		20, 25, 34, 36.
96. Emilewicz et Kostanecki.	1899 Ber., 32/I, 311.		17.
97. Clowes (et Tollens).	» Ber., 32 III, 2841.		58.
98. Farbenfabriken vormals Bayer u. C ^{ie} à Elberfeld.	» Brev. allem., n°s 113.723; 113.512; 114.194.	D'après C. [1900], II, 795, 796, 928	41, 56, 65.
99. Möhlau et Strohbach.	1900 Ber., 33/I, 804.		20, 39.
100. Rogoff.	» Ber., 33/III, 3535.		25, 39, 72.
101. Weidel et Wenzel.	» Monatsh., 21, 62.	D'après C. [1900], I, 602.	17, 29, 31.
102. Herzog et Kruh.	» Monatsh., 21, 1095.	D'après C. [1901], I, 519.	7, 16.
102a. M. Betti.	» Gaz. Chim. Ital., 30. II, 310.	D'après C. [1900], II, 1179.	91.
103. Farbenfabriken vormals Bayer u. C ^{ie} à Elberfeld.	» Brev. allem., 120.374	D'après C. [1901], I, 1126.	41, 56, 65.
104. d°	1901 Brev. allem., n°s 132.475; 136.680.	D'après C. [1902], II, 81, 1439	41, 56, 65.
105. Hewitt et Turner.	» Ber., 34/I, 202.		20, 25, 39.
106. Delépine.	» Annales, 23 [VII], 487.		9, 20, 25, 36, 39.
107. Hildesheimer.	» Monatsh., 22, 497.	D'après C. [1901], II, 584.	16.
108. Boehm.	» Annalen, 318, 260.		20, 86, 89.
108a. M. Betti.	» Gaz. Chim. Ital., 31. I, 377.	D'après C. [1901], II, 347.	91.
108b. d°	» Gaz. Chim. Ital., 31. II, 170.	D'après C. [1901], II, 1009.	91.
109. Stoermer et Behn.	» Ber., 34/II, 2455.	Cf. également Stoermer et Oetker, Ber., 37 [1904], 192.	7, 40, 55, 56, 67, 69, 88.
110. Rogoff.	» Ber., 34/III, 3881.		20.
111. Strohbach.	» Ber., 34/III, 4162.		20, 39.
112. Baeyer et Villiger.	1902 Ber., 35/I, 1189.		20, 24.
113. d°	» Ber., 35/I, 1201.		82.
114. Rogoff.	» Ber., 35/II, 1961.		20.
115. Blumer.	» Brev. angl., 12.880.	Cité dans Baekeland [160], [183]	97.
116. Fosse.	» Bull., 27 [III], 496.	Avait déjà été publié en partie dans les C. R., 132 [1901], 695	25, 39.
117. Wagner.	» J. pr. Chem., 65 [II], 313.	Cité dans Baekeland et Bende [224] à la note 32.	85.
118. Feuerstein et A. Lipp.	» Ber., 35/III, 3252.		20, 24, 25.
119. Manasse.	» Ber., 35 III, 3844.		86.
120. Zimmer et C ^{ie} .	1902(?) Brev.(?).	Cité dans Boehm [121] à la p. 270	20.
120a. Fosse.	1903 C. R., 137, 858.		25, 39, 72.
120b. M. Betti.	» Gaz. Chim. Ital., 33. I, 17.	D'après C. [1903], I, 925.	91.
121. Boehm.	» Annalen, 329, 269-301.		17, 20, 38, 56, 78, 86, 89.

122. Simon.	1903 Annalen, 329 , 301-310.		20, 75.
123. Boehm.	» Annalen, 329 , 311.		25.
123a. Liebermann.	» Ber., 36 /III, 2913 (rectific., 3518).	Cf. également Liebermann et Glawe, Ber., 37 /I [1904], 203.	20, 25, 34.
124. Borsché et Berkhout.	1904 Annalen, 330 , 82-107.	Cf. également Chattaway et Calvet [269].	20, 39, 59, 70.
125. Schreier et Wenzel.	» Monatsh., 25 , 311.	D'après C. [1904], I, 1493.	17, 29, 31.
126. Liebschütz et Wenzel.	» Monatsh., 25 , 319.	D'après C. [1904], I, 1494.	17, 25, 29, 31.
127. Wenzel et Schreier.	» Monatsh., 25 , 657.	D'après C. [1904], II, 1143.	17, 20, 25, 29, 31.
127a. M. Betti.	» Gaz. Chim. Ital., 34 , I, 212.	D'après C. [1904], I, 1522.	91.
128. Lounyak.	» J. Soc. Russe, 36 , 301.	D'après C. [1904], I, 1650.	20.
129. Guyot et Haller.	» Bull., 31 [III], 530.	Cf. également Kliegl [155].	16.
130. Muther et Tolens.	» Ber., 37 /I, (298-305) 304.		9, 18.
131. Goodwin et Tolens.	» Ber., 37 /I, 315.	Renferme beaucoup de bibliographie relative au sujet.	9, 58.
132. Liebermann et Lindenbaum (et Glawe).	» Ber., 37 /I, 1171.		20, 28, 29, 43, 47, 56, 70, 72, 73, 78.
133. Liebermann et Lindenbaum.	» Ber., 37 III, 2728.		17, 25, 28, 29, 31, 43, 47, 72.
134. Story.	1905 Brev. angl., 8.875.	Cité par Baekeland [160], [183].	97.
135. De Laire.	» Brev. allem., 189.262.	d°	97, 98.
136. Heintschel.	» Ber., 38 III, 2878.		8, 17, 25, 29, 31.
136a. Rogoff.	» J. pr. Chem., 72 [II], 315.	Nous n'avons pas trouvé le mémoire ultérieur annoncé par l'auteur dans cette publication.	25, 39, 72.
137. A. Lipp.	» Dissert., Berne.		20, 24, 25, 47.
138. Niementowski.	1906 Ber., 39 /I, 385.		16, 32.
139. Fries et Hübner.	» Ber., 39 /I, 435.		25, 27, 88, 179.
140. Fries et Klostermann.	» Ber., 39 /I, 871.		17, 55, 75.
141. Bucherer et Grolée.	» Ber., 39 /I, (986-1013) 998-1000; 1010-1013.		17, 18, 39, 67, 86, 89.
142. Zincke et Siebert.	» Ber., 39 /II, 1930.	Cf. également Zincke et Prentzell Ber., 38 /IV [1905], 4116 ainsi que Kliegl [155].	16.
143. (?)	» Seifensiederztg., 33 , 1029.	Cité dans Bischoff et Fröhlich [150] à la p. 2789.	82.
143a. M. Betti.	» Gaz. Chim. Ital., 36 , I, 388.	D'après C. [1906], II, 431.	91.
144. Drabble et Nierenstein.	1907 Biochem. J., 2 , 96.	Cité dans Nierenstein et Webster [153].	82.
145. Choryguine.	» J. Soc. Russe, 39 , 1094.		20, 25, 70.
146. Fries et Kann.	» Annalen, 353 , 335.		20, 89.
147. Zincke et Horst.	» Annalen, 353 , 357.		20, 89.
148. Auwers.	» Ber., 40 /II, 2524.	Contient beaucoup de bibliographie relative au sujet.	86-89.
149. d°.	» Annalen, 356 , 124-151.	d°	86-89.
150. Bischoff et Fröhlich (et Goldblatt).	» Ber., 40 /III, 2787-2790.		17, 38, 64, 82.
151. Decker et Feltenberg.	» Annalen, 356 , 281.		15.
152. Breslauer et Pictet.	» Ber., 40 /III, 3784.		73, 88.
153. Nierenstein et Webster.	1908 Ber., 41 /I, 80.		20, 63.
154. Sachs et Appenzeller.	» Ber., 41 /I, (91-108) 93-94; 104-105.		20, 82.
155. Kliegl.	» Ber., 41 /II, 1850.		16.
156. R. Meyer et Witte.	» Ber., 41 /II, 2453.		25.
157. Lounyak (?).	» J. Soc. Russe (?), 40 (?), 466 (?).	Cité dans Baekland et Bender [224] à la note 37.	85.
158. Zincke (et Henke).	» Annalen, 363 , (246-283) 255.		20.
159. Zincke (et Woltenberg).	» Annalen, 363 , (246-283) 268.		20.

160. Baekeland.	1909 Monit.Scient., 23 /II IV [1909], 421-430 (Ou J. Industr. En- gin. Chem., 1 [1909], n° 3, p. 149 ou encore Chemikerztg., 33 [1909], p. 317-318; 326-328; 347-348; 358-359).		92-94, 96-98.
161. Baekeland.	» Chemikerztg., 33 [1909], 857-859. Ou J. Industr. En- gin. Chem., 1 [1909], n° 8, p. 545.	D'après C. [1909], II/1, 907.	95-97.
162. d°	» Chem. News, 100 [1909], 4-7; 18-19; 28-31. Ou (?) Chemi- kerztg., 33 [1909], 1268.	D'après C. [1909], II/1, 662.	94.
163. Lebach.	» Z. ang. Chem., 22 , 1598-1601.		92-94.
164. Bakelit Gesell- schaft à Ber- lin; Bakelite Cy, Ltd. Cowley, Middlesex; Bakelite Corpo- ration à New- York.	- Divers brevets pris depuis l'année 1909; quelques- uns même anté- rieurement par Baekeland.	On trouve les analyses d'un grand nombre de ces brevets dans le Chem. Zentralblatt, en parti- culier aux chapitres HXI (« Har- ze; Lacke; Firnis »), pour les années plus récentes. (Cf. égale- ment Ullmann [194].	94, 95.
165. Divers auteurs.	— Brevets délivrés en différents pays; surtout depuis 1909.	d° Pour les brevets plus anciens cf. aussi Baekeland [160].	94, 95
166. Danckwortt.	1909 Ber., 42 /III, 4163.		8, 20, 44, 47, 58, 63, 64, 70, 82.
167. Denigès.	» Annales, 18 [VIII], 149.		18.
168. Kehrman (et Silzer).	1910 Annalen, 372 , (287- 355) 301-305; 339- 344.		25, 33.
169. Manchot.	» Ber., 43 /I, 949.		20.
170. Ekenstein et Blanksma.	» Ber., 43 /II, 2355.		9, 18.
171. Pope et Ho- ward.	» J. Chem. Soc., 97 /I, 78.		25, 29, 44, 46, 47, 69, 86, 90, 139.
172. d°	» J. Chem. Soc., 97 /I, 972.		25, 29, 69, 86, 139.
173. d°	» J. Chem. Soc., 97 /I, 1023.		29.
174. Wallach.	» Travail de diplôme, Mulhouse.	Cité dans Kehrman et Günther, Ber., 45 /III [1912], 2886.	29.
175. Széki.	1911 Ber., 44 /II, 1476.		20, 24.
176 = 380. Tambor.	» Ber., 44 /III, 3215.		17.
177 = 381. Göschke et Tambor.	» Ber., 44 /III, 3502.		17.
178. Baekeland.	» J. Industr. Engin. Chem., 3 , n° 12, 932.	Cité dans Baekeland [183].	101.
179 = 383. Biehringer	1912 Annalen, 391 , 308- 325.		12, 17, 20, 25, 34.
180. Schmidlin et Lang.	» Ber., 45 /I, 899-912.	On y trouve beaucoup de biblio- graphie relative aux combinai- sons moléculaires.	73, 83, 144.
181. Aylsworth.	1912(?) Brev. amér., 1,029,737 (?).	Cité dans Baekeland [183].	97.
182. Baekeland.	1912(?) (?).		
183. d°	1912 Monit.Scient., 2 /II [IV] [1912], 781- 790. (Ou J. Industr. Engin. Chem., 4 [1912], n° 10 (?), p. 737, ou encore Chemikerztg., 36 [1912], 1245).	D'après C. [1912], I/2, 1345. Le même mémoire a été réim- primé (avec une préface de A. Hutin) dans: Monit. Scient., 12 [V] [1922], 10-21.	101. 41, 92-99.

184. Raschig.	1912 Z. ang. Chem., 25 , (1939-1948) 1945- 1948.		93-95, 99.
185. Wohl et Mylo.	» Ber., 45/II , 2046, et en particulier note 1 à la même page.		8, 95.
186. Friedländer et Lenk.	» Ber., 45/II , 2084, note 3.	On y trouve de la bibliographie relative au sujet.	17, 86.
187. Ullmann et Uer- menyi.	» Ber., 45/II , 2259.		20, 25, 89.
188. Kehrman et Stiller.	» Ber., 45/III , 3346.		25, 33.
189. Wichelhaus.	1913 Ber., 46/I , 110-112.		9, 16, 74, 82, 92-94.
190. Lebach.	» Caoutch. et Gutta- Per., 14 [1917], n° 162, p. 9300- 9302; n° 164, p. 9339-9342; n° 165, p. 9370-...; n° 166, p. 9383-9385. (On J. Soc. Chem. In- dustr., 22 [1913], n° 11, p. ...; ou encore Chemi- kerztg., 37 [1913], 733, 750).		
191. Jablonower.	» J. Am. Chem. Soc., 35 , 811.	Cité dans Baekeland et Bender [224] à la note 57.	101.
192. Baekeland.	» J. Industr. Engin. Chem., 5 , 506.	Cité dans Baekeland et Bender [224].	95, 98.
193. Redman, Weith et Brock.	1914 J. Industr. Engin. Chem., 6 , 3.	Cité dans Baekeland et Bender [224] à la note 65.	101.
194. Ullmann	« Encyclopedie der technischen Che- mie », t. II [1915], p. 129 (Bakelit) et t. VII [1919], p. 297 (Kunst- harze).		4, 96.
195. Goldenzweig.	1915 Travail de diplôme (Technische Hoch- schule), Berlin.	Cité dans Simonis [196] à la p. 1584.	17, 55, 75.
196. H. Simonis.	» Ber., 48/II , 1583-1585		17, 55, 75.
197. E. A. Bilhuber.	» « Versuche u. Syn- thesen mit For- myl-essigester », Dissert. (?), Tu- bingue [1915].		85.
198. Erzinger.	1916 « Ueber den Auf- bau alkylierter u. anderer Cumari- ne aus Aepfelsä- ure u. Methyläp- felsäure », Dis- sert. (?), Berlin [1916].		55, 75.
199. Hutin.	» Caoutch. et Gutta- Per., 13 , n° du 15/VIII, p. 8994.	Cité dans Hutin [202] à la p. 218, note 3.	101.
200. Pfeiffer et Grimmer.	1917 Ber., 50/I , (911-927) 912, 916, 917.		20, 24.
201. Hutin.	1918 Rev. Chim. Industr. [avril 1918], p.(?)	Cité dans Hutin [202] à la p. 220, note 1.	92.
202. d°	» Monit. Scient., 8/II [V], 217-223.	Contient certaines données inexac- tes (erreurs d'impression, sem- ble-t-il).	92, 101.
203. Hantzsch.	1919 Ber., 52/I , (509-530) 518.		9, 20, 24.
204. M. Bottler.	— « Ueber die Herstel- lung u. Eigen- schaften v. Kunst- harzen u. deren Verwendung in der Lack- u. Fir- nis-Industrie u. zu elektrotechn. u. industriellen Zwecken », Mu- nich [1919].		101.

205. Bistrzycki et Zen-Ruffinen.	1920 Helv. Chim. Acta, 3, 369.	Cité dans Széki [273] à la p. 1374, note 7.	85.
206. Coster van Voorhout.	» Chem. Weekbl., 17, 2	D'après C. [1920], II, 340.	20, 95, 99.
207. Schleussner et Voswinkel.	1921 Annalen, 422, 111.	D'après C. [1921], I, 787.	42, 55, 67, 68.
208. Mlle A. Zimmermann.	» « Ueber Kondensationen von Aldehyden mit 1.6-Dioxynaphtalin », Dissert. (?), Erlangen [1921].		85.
209. H. Wolff.	— « Die Harze, Kunstharze, Firnisse u. Lacke », Berlin et Leipzig [1921].		101.
210. Herzog.	1921 Z. ang. Chem., 34, 97.	Cité dans Baekeland et Bender [224] à la note 63.	101.
211. Baekeland et Harwey.	» J. Industr. Engin. Chem., 13, 153.	Cité dans Baekeland et Bender [224] à la note 51.	101.
212. Sato et Sekine.	» J. Soc. Chem. Industry (Japan), 24 [1921], 321, 332, 580.	Cité dans Baekeland et Bender [224] à la note 33.	101.
213. C. Ellis.	— « Synthetic Resins and their plastics », [éd. ?].	Cité dans Baekeland et Bender [224] à la note 12.	101.
214. W. Herzog et Kreidl.	1922 Z. ang. Chem., 35, (641-643) 642-643.		95, 99
215. P. Baud.	— « Chimie Industrielle », éd. [1922], p. 488-491. »		101.
216. Fabre.	1922 Annales, 18 [IX], (49-116) 82-97.		8, 9, 18, 24, 43, 44, 46, 47, 58, 86, 90.
217. Hinsberg.	1923 Ber., 56/I, 852.		9, 20, 23, 24, 30, 42, 63, 64, 68.
218. Pauly et Schanz.	» Ber., 56/I, 979.		20, 55, 69, 86, 139.
219. Trautenberg.	» Z. ang. Chem., 36, 315. (??).	Cité dans Scheiber [228].	85.
220. Claisen.	» Z. ang. Chem., 36, 478.	Cité dans Baekeland et Bender [224] à la note 54.	101.
221. Hinsberg.	» Ber., 56/II, 1734.		34, 56, 66, 83.
222. H. Meyer.	— « Analyse et détermination de la constitution des composés organiques ». Edition française [1924], t. II, p. 622-623.		32.
223. R. Meyer et Funke.	1924 Ber., 57/II, 1360.		20.
224. Baekeland et Bender.	1925 Mat ^{es} Gr ^{es} , 17 [1925], n° 206, p. 7200-7205; n° 207, p. 7227-7231; n° 208, p. 7256-7258; n° 209, p. 7284-7285; n° 210, p. 7315; 18 [1926], n° 213, p. 7395-7397; n° 214, p. 7426-7427. (Ou Caoutch. et Gutta-Per., 22 [1925], p. 12683-12668; 12750-12753; 12794-12796;; ou encore J. Industr. Engin. Chem., 17 [1925], 225-237).		20, 40, 66, 92, 94-96, 98.
225. Lebach (?).	1925(?) Z. ang. Chem. (?), 38 (?), 1091 (?).	Cité dans Scheiber [228].	94.
226. R. Sonnenschein.	1926 « Elektrische Eigenschaften v. Kunstharzen u. Hartpapieren in der Erwärmung », Dissert., Aix-la-Chapelle [1926].		101.

227. Chemische Fabrik auf Aktien vormals Schering à Berlin.	1926 Brev. allem. n° (?), [15/VII 1926].	D'après C. [1929], II/1, 96 et II/2, 3069 où on trouve aussi les n° des brevets correspondants anglais et suisses; voir en outre J. Braun [274], p. 20, note 1.	20.
228. J. Scheiber.	» Z. ang. Chem., 39 , (545-554) 551-554.		94-96, 99, 101.
229. Barthélemy.	» Chim. et Industr., 16 , (367-372) 367-371.		92, 94, 95.
230. Kroll.	» Pr.-verb. Soc. Phys. Nat. Bx., [1926-27], p. 27 (séance du 9/XII 1926).		15, 71.
231. Chattaway.	» J. Chem. Soc., 129 , 2720.	D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 65.	17, 60, 70.
232. W. H. Perkin et Trikojus.	» J. Chem. Soc., 129 , 2925.	D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 204.	23, 41.
233. Rodionoff et Mme Fedoroff.	» Ber., 59 /II, 2949.		17, 54.
234-243. — — — — —	— — — — —		
244. E. E. Harris et Frankforter.	1926 J. Am. Chem. Soc., 48 , 3144.	D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 203.	20, 24.
245. R. O. Herzog.	— «Chemische Technologie der organischen Verbindungen», 2 ^e édition [1927], p. 154-155.		94.
246. Böseken.	1927 Proc. Kon. Ak. Wet., 30 (?), 55.	D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 1049.	17, 56, 67.
247. Stevens.	» J. Chem. Soc., 131 , 178.	D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 679.	17, 23, 41.
248. Puntambekeret Adams.	» J. Am. Chem. Soc., 49 , 486.	D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 692.	17, 54.
249. Chattaway et Calvet-Prats.	» An. Soc. Esp., 25 , 161. Ou J. Chem. Soc., 131 , 685.	D'après C. [1927], II/1, 1346. D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 792.	60, 70
250. Freudenberg et Harder.	» Ber., 60 /I, 581.		82.
251. Rowell.	» Conférence faite le 7/III 1927 devant la Brit. Soc. Chem. Industry (section Birmingham).	D'après Caoutch. et Gutta-Per., 24 [1927], n° 284, p. 13746-13747.	101.
252. Driver.	» J. Soc. Chem. Industry, 46 , T., 197-200.	D'après Bull., 42 /II [IV] [1927], 1452.	73, 82.
253. Chattaway et Morris.	» J. Chem. Soc., 131 , 2013.	D'après Bull., 42 /II [IV] [1927], 1592.	60, 70.
254. Brubaker et Adams.	» J. Am. Chem. Soc., 49 , 2279.	D'après Bull., 42 /II [IV] [1927], 1603 et C. [1927], II/2, 2291.	17, 23, 54, 63, 64, 76.
255. Hinsberg et Meyer.	» Ber., 60 /II, 1914.		9, 17, 42
256. Späth et Quientensky.	» Ber., 60 /II, 1882.		58.
257. Dischendoerfer.	» Monatsh., 48 , 543.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1556.	20, 25, 36, 39.
258. Abonyi.	1927(?) Kunststoffe, t. (?), p. (?).	D'après Caoutch. et Gutta-Per., 24 [1927], n° 278, p. 13531-13532.	101.
259. Manfred.	1927 Caoutch. et Gutta-Per., 24 , n° 283, p. 13702-13703.	Contient un certain nombre d'autres références.	101.
260. Brass et Sommer.	1928 Ber., 61 /I, 993.		20, 25, 39, 88.
261. Lifschitz et Girbes.	» Ber., 61 /II, (1463-1491) 1485, 1486.		20.
262. R. N. Sen et Ben. Ghosh.	» J. Indian Chem. Soc., 5 , 487-496.	D'après C. [1928], II/2, 2243; il y figure encore d'autres indications bibliographiques.	84.
263 = 461. R. N. Sen et Chakravarty.	» J. Am. Chem. Soc., 50 , 2428-2436.	D'après C. [1928], II/2, 2013.	84.
264. Dischendoerfer.	» Monatsh., 49 , 133.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 420.	20, 25, 36, 39, 83, 142.
265. Dischendoerfer et Nesitka.	» Monatsh., 50 , 16.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 1527.	20, 25, 39, 83, 142.
266. Chattaway et Calvet.	» An. Soc. Esp., 26 , 75.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1366.	17, 42, 53, 60, 67, 70.

	Ou J. Chem. Soc., [1928], 1088.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1277.	
267. Lund.	1928 J. Chem. Soc., [1928], 1569.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1272.	17, 23, 54.
268. Chattaway et Calvet.	» An. Soc. Esp., 26, 320.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 806.	23, 42, 57, 60, 67, 70.
	Ou J. Chem. Soc., [1928], 2913.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 256.	
269. d°	» An. Soc. Esp., 26, 417.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 1123.	59, 70.
270. Chattaway et Morris.	» J. Chem. Soc., [1928], 3241.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 581.	9, 60, 70.
271. Hinsberg.	1929 Ber., 62/I, 418.		55, 57, 70, 81.
272. Rebek et Kramarsic.	» Ber., 62/I, 477-487.	D'après C. [1929], I/2, 2048; on y trouve encore d'autres références.	85, 89.
273. Széki.	» Ber., 62/I, 1373-1378.		17, 20, 23, 24, 54, 55.
274. J. Braun.	» Annalen, 472, 1-89.		18, 20, 59, 70, 80.
275. Ipatieff et Dolgoff.	» Bull., 45 [IV], 950-961.		20, 25, 179.
276. R. N. Sen et Kar.	» J. Indian Chem. Soc., 6, 53-63.	D'après C. [1929], I/2, 2762.	84.
277. R. N. Sen et Banerjea.	» J. Indian Chem. Soc., 6, 505-516.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 1287.	84.
278. Levi.	» Gaz. Chim., Ital., 59, 544.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 1109.	16, 35.
279. J. Scheiber et K. Sändig.	— « Die künstlichen Harze », Stuttgart [1929].		101.
280. J. Scheiber.	1929 Farbe u. Lack, [1929], 86-88; 102-103.	D'après C. [1929], I/2, 2245.	101.
281. Littman et Brode.	1930 J. Am. Chem. Soc., 52, 1655-1659.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 1438.	91.
281a. Ch. Dufraisse.	1931 Bull., 49 [IV], (741-825) 781-783.		101.

TABLE II

Travaux sur les condensations entre cétones et phénols.

282. Wichelhaus.	1872 Ber., 5/I, 248.		15.
283. Baeyer.	1879 Ber., 12/I, 1310.		11, 20, 24.
284. Pechmann.	1880 Ber., 13/II, 1608.		12, 17, 49.
285. Böttinger.	1881 Ber., 14/I, 1235.		10, 44, 69.
286. Pechmann.	» Ber., 14/II, 1859-1865.		12, 17, 25, 49.
287. Wittenberg.	» J. pr. Chem., 24 [II], 125.	D'après Ber., 14/II (Ref.) [1881], 2279.	76.
288. Schmid.	1882 J. pr. Chem., 25 [II], 81.	D'après Ber., 15/I (Ref.) [1882], 364.	10, 75, 76.
289. Wittenberg.	» J. pr. Chem., 26 [II], 66.	D'après Ber., 15/II (Ref.) [1882], 2908 et Zincke et Gaebel [382a], p. 299, note 4.	19, 36, 38, 58, 73, 75, 76, 143.
290. Michael.	1883 Am. Chem. J., 5, 434.	Cité dans Pechmann et Cohen [296] à la p. 2130.	75.
291. Böttinger.	» Ber., 16/II, 2071.		10, 20, 24, 44.
292. Pechmann et Duisberg.	» Ber., 16/II, 2119-2128.		10, 11, 17, 22, 51, 75.
293. Böttinger.	» Ber., 16/II, 2404.		10, 20, 24, 25, 44.
294. Habermann.	1884 Monatsh., 5, 329.	Cité dans Schmidlin et Lang [373] à la p. 2817.	83.
295. Ewer et Pick.	1884(?) Brev. allem., 31.321.	Cité dans Noelting et Saas [387] à la p. 961 et dans Wenzing [391]; décrit également dans Winther, Patente der organischen Chemie, II, 109.	12, 30, 74.
296. Pechmann et Cohen.	1884 Ber., 17/II, 2129-2138.		10, 17, 51, 75.
297. d°	» Ber., 17/II, 2187.		10, 17, 22, 51, 75.
298. Baumann.	1885 Ber., 18/I, 258.		8.
299. d°	» Ber., 18/I, 883.		8.
300. Homolka.	» Ber., 18/I, 987.		10, 11, 17, 30.
301. Baeyer et Lazarus.	» Ber., 18/II, 2637.		11, 20, 24.
302. Escales et Baumann.	1886 Ber., 19/I, 1787.		8.
303. Nourisson.	» Ber., 19/II, (2103-2107) 2106.		12, 17, 49.

304. Baumann.	1886 Ber., 19/II, 2803.		8.
305. Selivanoff.	1887 Ber., 20/I, 181.		9.
306. Fasbender.	» Ber., 20/I, 460.		8.
307. Hantzsch et Zürcher.	» Ber., 20/I, 1328.		10, 17, 52, 75.
308. Graebe et Aubin.	1888 Annalen, 247, 284.		12, 20.
309. Farbenfabriken vormals Bayer u. C ^{ie} à Elberfeld.	1889 Brev. allem., 54.085.	D'après Ber., 24/Ref. [1891], 245	12, 17, 35, 49.
310=41. d°	» Brev. allem. (demande de brevet), F. 4.520.	Cité dans Biehringer [383] à la p. 311.	12, 17, 31.
311=42. d°	» Brev. allem., 57.151.	D'après Ber., 24/Ref. [1891], 686.	12, 17, 34.
312. Gesellschaft für Chemische Industrie à Bâle.	» Brev. allem., 58.689.	D'après Ber., 24/Ref. [1891], 924.	12, 31.
313. Dianine.	1891 J. Soc. Russe, 23. I, 488-517; 523-546; 601-611.		20-22, 27, 36, 39, 47, 48, 57, 63-65, 69, 80-82, 129, 139, 142.
314. (?).	1891(?) Brev. allem., 59.868.	Cité dans Wenzing [391]; décrit également dans Friedländer. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, III, 147 et suivantes	12, 30.
315. Pechmann (et Burton).	1891 Annalen, 261, (151-172) 166.		10, 17, 55, 76.
316. Causse.	1892 Bull., 7 [III], 563.		22, 36, 37, 49, 69, 135, 137.
317. Held.	1893 C. R., 116, 720.		10, 17, 52.
318. Kostanecki et Weber.	» Ber., 26/II, 2906.		11, 17, 52.
319. Komarowski et Kostanecki.	1894 Ber., 27/II, (1997-2000) 1998.		12, 31.
320. Biginelli.	» Gaz. Chim. Ital., 24. II, 491.	D'après Ber., 28/Ref. [1895], 115.	10, 17, 22, 52.
321. Troeger et Eggert.	1896 J. pr. Chem., 53 [II], 478.		8.
322. Pechmann.	1897 Ber., 30/I, 277.		10, 17, 51.
323. Fritsch.	» Annalen, 296, (344-361) 360.		11, 17, 35, 54, 69, 79.
324. Deichler à Nieder-Ingelheim-sur-le-Rhin.	» Brev. allem., 108.836.	D'après C. [1900], I, 1212; Cf. également Charvine et Kouznietzoff [339].	12, 20, 25.
325. Boehringer et Fils à Waldhof.	1898 Brev. allem., 107.720.	D'après C. [1900], I, 1113.	10, 22, 43, 56, 66, 78.
326. d°	1899 Brev. allem., 113.722.	D'après C. [1900], II, 795.	10, 17, 22, 43, 56, 66, 78.
327. d°	» Brev. allem., 114.914.	D'après C. [1900], II, 1091.	10, 17, 22, 56, 66, 67, 77.
327a. Japp et Meldrum.	» J. Chem. Soc., 75, 1035.	D'après C. [1899], II, 250, 1027.	13.
327b. H. Liebig.	» Ber., 32/II, 2332-2335.	Dans ses publications ultérieures, l'auteur annule ses premiers résultats; voir en particulier, Liebig [339a], note 1 à la p. 3046 et Liebig [357a], note 33 à la p. 174.	13.
328. Pechmann.	» Ber., 32/III, 3681.		10, 17, 35, 51.
329. Pechmann et Schaal.	» Ber., 32/III, 3690.		10, 17, 35, 51.
330. Pechmann et Schwarz.	» Ber., 32/III, 3696.		10, 17, 35, 51.
331. d°	» Ber., 32/III, 3699.		10, 17, 35, 51.
332. Cassella à Francfort-sur-le-Mein.	» Brev. allem., 109.883.	D'après C. [1900], II, 300.	12, 22, 35, 49.
333. Pechmann et Hanke.	1901 Ber., 34/I, 354.		10, 11, 17, 18, 51, 86.
334. Pechmann et Graeger.	» Ber., 34/I, 378.		10, 17, 18, 51, 86.
335. Pechmann et Kraft.	» Ber., 34/I, 421.		10, 17, 51.
336. d°	» Ber., 34/I, 423.		10, 17, 21, 51.
337. Dieckmann.	» Annalen, 317, 27.	Cité dans H. K. Sen et Basu [459]; cf. également ce mémoire.	83.
338. Baeyer et Villiger.	1902 Ber., 35/I, 1201.		82.
339. Charvine et Kouznietzoff.	1903 Ber., 36/II, 2020.		12, 20, 25.

339a. H. Liebig.	1903 Ber., 36/III, 3046-3051.	13.
339b. H. Liebig et H. Hurt.	» Ber., 36/III, 3051-3054.	13.
339c. K. Auwers et O. Schröter.	» Ber., 36/III, (3236-3254) note 1 à la p. 3237.	133.
340. Orient.	» Pharm.Post., 36, 101	
341. Unverzagt.	1904 Dissert., Marbourg.	D'après C. [1903], I, 835. Citée dans Zincke et Grütters [344] à la p. 85, note 10 et dans Zincke et Gaebel [382a] à la p. 299, note 5.
342. Posner.	» Annalen, 336, 117.	16, 86.
342a. Bülow et Sautermeister.	» Ber., 37/I, 354.	20, 81, 85.
343. Charvine, Naoumoff et Sandourine.	» Ber., 37, II, 3616.	8.
344. Zincke et Grütters.	1905 Annalen, 343, 75-99.	14, 152.
345. Bülow.	» Ber., 38/I, 474.	12, 20.
346. Fabinyi et Széki.	» Ber., 38/II, 2307.	20.
347. d°	» Ber., 38/III, 3527.	11, 17, 52.
348. Weber.	» Dissert., Fribourg (Suisse), appendice, p. 53-58.	61, 70, 73, 85, 143.
348a. H. Liebig.	» J. pr. Chem., 72 [II], 105-172, 562.	61, 70, 73, 85, 143.
349. Fries et Klostermann.	1906 Ber., 39/I, 871.	10, 17, 20, 22.
350. Bucherer et Grolée.	» Ber., 39/I, (986-1013) 998-1000.	13.
351. Bülow et Dese-niss.	» Ber., 39/IV, 3664.	10, 17, 52.
351a. H. Liebig.	» J. pr. Chem., 74 [II], 345-419, 549.	17, 18, 39, 67, 86, 89.
352. Baeyer.	1907 Annalen, 354, (152-204) 171-175.	14.
353. R. Meyer et Potenhauer.	» Ber., 40/II, 1448.	13.
354. Fabinyi et Széki.	» Ber., 40/III, 3455.	12, 17, 22, 49-51.
355. Liebermann et Danaila.	» Ber., 40/III, 3588.	12, 16, 17, 74.
356. H. Decker et Fellenberg.	» Ber., 40/III, 3815.	16, 86.
356a. H. Liebig et P. Keim.	» J. pr. Chem., 76 [II], 275-277.	11, 20.
356b. H. Liebig.	» J. pr. Chem., 76 [II], 367-368.	14, 15.
357. H. Decker et Fellenberg.	» Annalen, 356, 281.	14.
357a. H. Liebig (en collaboration avec P. Keim et O. Herb).	1908 Annalen, 360, 128-264.	13.
358. Zincke et Goldermann.	» Annalen, 362, 201.	14, 15.
359. Zincke (et Wugk).	» Annalen, 363, (246-283) 275.	13.
360. H. Decker et Fellenberg.	1908(?) Annalen, 364, 1.	14, 15.
360a. H. Liebig.	1908 « Studien in der Tritanreihe », Giessen [1908].	13.
361. Bülow et Sprösser.	» Ber., 41/I, 487.	10, 17, 52.
362. Peters et H. Simonis.	» Ber., 41/I, 830.	10, 17, 22, 52.
363. R. Meyer et Witte.	» Ber., 41/II, 2453.	10, 20, 25.
363a. H. Decker et Felsner.	» Ber., 41/II, 2997.	14, 153.
364. Holländer.	1909 Dissert. (Technische Hochschule), Berlin.	Citée dans H. Simonis [196] à la p. 1584, note 3 et dans Petschek et H. Simonis [389].

365. Bakelit Gesellschaft à Berlin; Bakelite Cy, Ltd, Cowley, Middlesex Bakelite Corporation à New-York.	— Différents brevets pris vers 1909 et postérieurement.	On trouve les extraits d'un grand nombre de ces brevets, dans le Chem. Zentralblatt; en particulier, pour les années plus récentes, aux chapitre Hxi (« Harze; Lacke; Firnis »). Cf. également Ullmann [194].	94, 95.
366. Divers auteurs.	Brevets délivrés en différents pays vers 1909 et postérieurement.	d°	94, 95.
367. G. Denigès.	1909 Annales, 18 [VIII], 149.		18.
368. Lamoni.	1910 Dissert., Fribourg (Suisse).		11, 17, 20-24.
369. Kehrmann (et Jones).	» Annalen, 372, (287-355) 304; 345-350; 352.		10, 17, 31.
370. K. H. Meyer.	» Ber., 43/I, 157.		83.
371. Reddellien.	» Ber., 43/II, (2476-2480) 2480.		16, 35.
372. Dorogi.	1910(?) Travail de diplôme.	Cité dans Schmidlin et Lang [373] à la p. 2811, note 2.	85.
373. Schmidlin et Lang.	1910 Ber., 43/III, 2806-2820.	On y trouve beaucoup de bibliographie relative aux combinaisons moléculaires.	13, 20-22, 27, 37, 39, 73, 83, 139, 144, 192.
374. Zsuffa.	» Ber., 43/III, 2915.		11, 25.
375. Wichelhaus.	» Ber., 43/III, 2923.		8, 15.
376. Richter.	» Ber., 43/III, 3603.	Renferme un certain nombre de références relatives au sujet.	15.
377. Harnisch.	1911 Dissert., Berlin.	Cité dans A. Müller [423].	10, 17, 52.
378. Széki.	» Ber., 44/II, 1476.		41, 20, 24, 74.
379. Vorländer (en collabor. avec Merve et Bodecker).	» Ber., 44/II, 2469-2475.		
380=176. Tambor.	» Ber., 44/III, 3215.		17.
381=177. Goeschke et Tambor.	» Ber., 44/III, 3502.		17.
382. Bargellini et Forli-Forti.	» Gaz. Chim. Ital., 41, I, 747.	D'après C. [1911], II, 1442.	11, 17, 53.
382a. Zincke et Gabel.	1912 Annalen, 388, 299.		22, 56, 69, 79, 85.
383=179. Biehringer.	» Annalen, 391, 308-325.		12, 17, 34.
383a. Borsche.	» Annalen, 393, 29.		14, 15.
384. Schmidlin et Lang.	» Ber., 45/I, 899-912.	On y trouve beaucoup de bibliographie relative aux combinaisons moléculaires.	83, 144.
385. Ed. Lippmann.	» Ber., 45/II, 2489.		9, 17, 20, 73.
386. Beatty.	» Brevet fr., 447.648.	Cité dans Baekeland et Bender [424] à la note 20.	101.
387. Noelting et Saas.	1913 Ber., 46/I, 961-963.		12, 30, 38, 74.
388. Votocek et Köhler.	» Ber., 46/II, 1768.		12, 30, 74, 75.
389. Petschek et H. Simonis.	» Ber., 46/II, 2014.		10, 17, 22, 52, 64.
390. H. Simonis et Lehmann.	1914 Ber., 47/I, 692.		10, 17, 22, 52.
391. Wenzing.	» Ber., 47/II, 2152.		12, 74.
392. H. Simonis et Remmert.	» Ber., 47/II, 2229.		10, 11, 17, 52.
393. H. Decker et Becker.	» Ber., 47/II, 2288.		14.
394. E. Perci.	» «Cumarine aus Propionyl-essiges-ter», Dissert.(?), Berlin [1914].		85.
394a. Fries et Lindemann.	» Annalen, 404, (53-80) 53; 60-61.		10, 17, 52.
395. Collie et White.	1915 J. Chem. Soc., 107, 369.	D'après C. [1915], II, 27.	14.
396. Jacobson et B. N. Ghosh.	» J. Chem. Soc., 107, 424.	D'après C. [1915], II, 146.	11, 17, 53.
397. B. N. Gosh.	» J. Chem. Soc., 107, 739.	D'après C. [1915], II, 412.	11, 14.

398. Jacobson et B.N. Ghosh.	1915 J. Chem. Soc., 107 , 859.	D'après C. [1915], II, 743.	17, 53.
399. d'	» J. Chem. Soc., 107 , 1051.	D'après C. [1915], II, 744.	8, 11, 17, 53.
400. Danaila et Candea.	1915-16 Bull. Ac. Roum., 4 , 333.	D'après C. [1916], II, 189.	8, 11, 20.
401. H. Simonis et Elias.	1916 Ber., 49 I, 768.		8.
401a. Borsche.	» Annalen, 411 , 38.		14, 15.
402. B. N. Ghosh.	» J. Chem. Soc., 109 , 105.	D'après C. [1916], II, 93.	8, 11, 17, 53.
403. H. Simonis.	« Die Cumarine », Stuttgart [1916].		10, 52.
404. Mlle Medlewski.	1916(?) Dissert., Berlin.	Cité dans H. Simonis, Ber., 50 I [1917], (779-786) 785.	10, 17, 52.
405. Orndorff et Murray.	1917 J. Am. Chem. Soc., 39 , 679.	D'après C. [1921], I, 20.	12, 17, 49.
406. Em. Fischer et Nouri.	» Ber., 50 I, 693.		11, 17, 52.
407. H. Simonis et L. Herovici.	» Ber., 50 I, 787.		10, 17, 52.
408. O. Fischer et König.	» Ber., 50 II, 1011.		12, 17, 49.
409. H. Simonis et Schuhmann.	» Ber., 50 II, 1142.		10, 17, 22, 52.
410. H. Simonis.	— « Die Chromone », Stuttgart [1917].		10, 52.
411. Sonn.	1918 Ber., 51 I, 821.		11, 17, 53.
412. d'	» Ber., 51 II, 1829.		11, 17, 53.
413. O. Michaelis.	» « Ueber die Kondensation v. Ketodicarbonsäureestern mit p-Xylenolen », Dissert. (?), Berlin [1918].		85.
414. L. Herovici.	1919 « Studien über Chromone », Dissert. (?), Berlin [1919].		85.
415. A. Löwenbein.	» « Ueber den Einfluss m-ständiger Hydroxylgruppen in Phenolen bei Benzopyron-Synthesen », Dissert. (?), Berlin [1919].		85.
416. W. Zuniga.	1920 « Verhalten der Phenole gegenüber dem Oxalessigester », Dissert. (?), Berlin [1920].		85.
417. F. Müller.	» « Verhalten polycyclischer ein- und mehrwertiger Phenole bei der Kupplung mit Acetessigestern... », Dissert. (?), Berlin [1920].		85.
418. Schulenburg.	» Ber., 53 II, 1445.		12, 17, 25, 39, 49, 50.
419. A. Thiel et Fr. Müller.	1922 Ber., 55 II, 1312.		12, 17, 49.
420. Candea.	1922-23 Bull. Ac. Roum., 8 , 31.	D'après C. [1923], III, 218.	11, 20, 36, 40.
421. Széki.	1923 Ber., 56 II, 2464.		10, 24, 25, 43, 61, 66, 70, 85, 190.
422. Schönberg.	1925 Ber., 58 II, (1793-1801) 1795.		11, 17, 52.
423. A. Müller.	» Ber., 58 II, 2202.		10, 17, 52, 55, 75, 76.
424. Baekeland et Bender.	» (Voir n° 224).		20, 40, 66, 92, 94-96, 98.
425. Chemische Fabrik auf Aktien vormals Schering à Berlin.	» Brev. allem., 478.273 [5 VII 1925].	D'après C. [1929], II I, 95, 1072. où figurent aussi les n°s correspondants des brevets anglais et suisses; voir en outre J. Braun [465], p. 20, note 1.	20, 81, 85.
426. J. Scheiber.	1926 Z. ang. Chem., 39 , (545-554) 551-554.		99.
427. Kehrman et Rieder.	» Helv. Chim. Acta, 9 , 491.		14, 153.

428. Dilthey, Berres, Hölterroff et Wübken.	1926 J. pr. Chem., 114 [II], 179.	D'après Bull., 42 /I [IV] [1927], 243.	15.
428a. Robertson et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., 129 , p. (?).	D'après Bull., 40 [IV] [1926], 1331.	15.
429. Kroll.	» Pr.-verb. Soc. Phys. Nat. Bx., [1926-27], p. 27 (séance du 9/XII 1926).		15, 37, 103.
430. Löwenbein et Katz.	» Ber., 59 II, 1377.		15.
431. Schering-Kahlbaum Aktien Gesellschaft à Berlin et Chemische Fabrik auf Aktien vormals Schering à Berlin (Jordan, Schoeller et Clerc).	- Brevets allem. : n° (?), [30/6.1926]; n° (?), [17/8.1926]; n° (?), [27/10.1926]; n° (?), [17/11.1926]; n° (?), [23 II.1926]; n° (?), [23/2.1927]. Brev. angl. n° 306.051, [15/8.1927].	D'après C. [1929], I/2, 2821. 2822, 2823; II/2, 2372, 2604 où figurent aussi les n° des brevets correspondants anglais, français, suisses et américains; voir en outre J. Braun [465], p. 20, note 1.	22, 55, 70, 79, 85.
432. Schering-Kahlbaum Aktien Gesellschaft à Berlin.	1927 Brevets allem. : n° (?), [15/7.1927]; n° (?), [2/8.1927]; n° (?), [11/10.1927].	D'après C. [1929], II/1, 796, où figurent aussi les n° des brevets correspondants anglais et français; voir en outre J. Braun [465], p. 20, note 1.	20, 21, 80, 85.
433. Interessen Gemeinschaft Farbenindustrie Aktien Gesellschaft à Francofort-sur-le-Mein (invent. Korten).	- Brevets allem. : n° 467.728, [21/1.1927]; n° (?), [13/4.1927]. Brev. angl. n° 310.832, [28/1.1928].	D'après C. [1929], I/2, 3145, où figure aussi le n° du brevet français correspondant; voir en outre J. Braun [465], p. 21, note 1.	13, 20, 81.
434. Dickinson et Heilbron.	1927 J. Chem. Soc., 131 , 14.	D'après C. [1927], I, 1832.	15.
434a. Robertson et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., 131 , 242.	D'après C. [1927], I, 2427.	15.
435. Dickinson et Heilbron.	» J. Chem. Soc., 131 , 1699.	D'après C. [1927], II/2, 2058.	15.
436. Robertson et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., 131 , 1710.	D'après C. [1927], II/2, 2059.	15.
437. Pratt, Robertson et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., 131 , 1975.	D'après C. [1927], II/2, 2197.	15.
438. Irvin et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., 131 , 2086.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 132.	15.
439. Robertson et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., 131 , 2196.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 133.	15.
440. Hirst.	» J. Chem. Soc., 131 , 2490.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 130.	15.
441. Karrer, Widmer, Helfenstein, Hürliemann, Nievergelt et Mon-sarra-Thoms.	» Helv. Chim. Acta, 10 , 729.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1011.	15.
442. Baker.	» J. Chem. Soc., 131 , 2898.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 260.	8, 17, 52, 53.
443. S. C. De.	» Quart. J. Indian Chem. Soc., 4 , 137.	D'après C. [1927], II/2, 1701.	15.
444. Steopoe.	» Ber., 60 /I, 1116.		11, 20, 21, 38, 40.
445. Pummerer et Mme Fiedler.	» Ber., 60 /II, 1439.		16.
446. Pummerer et Huppmann.	» Ber., 60 /II, 1442.	Contient de la bibliographie relative au sujet.	15, 16.
447. Schönberg et Schütz.	» Ber., 60 /II, 2344.		8.
448. Chapman, Perkin et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., 131 , 3015.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 430.	11, 15.
449. Lifschitz et Girbes.	1928 Ber., 61 /II, (1463-1491) 1487.		11, 20, 24, 74.
450. Robertson, R. Robinson et Struthers.	» J. Chem. Soc., [1928], 1455.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1253.	15.

451. Robertson et R. Robinson.	1928 J. Chem. Soc., [1928], 1460.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1273.	15.
452. d°	» J. Chem. Soc., [1928], 1526.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1274.	15.
453. Robertson, R. Robinson et Sugiura.	» J. Chem. Soc., [1928], 1533.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1274.	15.
454. Murakami et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., [1928], 1537.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1274.	15.
455. Bradley et R. Robinson.	» J. Chem. Soc., [1928], 1541.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1275.	15.
456. Lund.	» J. Chem. Soc., [1928], 1569.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1272.	12, 17, 25, 49.
457. Kroll.	» Pr.-verb. Soc. Phys. Nat. Bx., [1927-28], p. 131 (séance du 28/VI 1928).		20, 37, 49, 60, 63, 103, 129.
458. Dickinson, Heilbron et O'Brien.	» J. Chem. Soc., [1928], 2077.	D'après Bull., 44 [IV] [1928], 1753.	15.
459. H. K. Sen et Basu.	» J. Indian Chem. Soc., 5, 467-476.	D'après C. [1928], II/2, 2241; cf. également Dieckmann [337].	83.
460. Niederl.	» J. Am. Chem. Soc., 50, 2230-2235.	D'après C. [1928], II/2, 1570.	62, 81, 84, 190.
461=263. R. N. Sen et Chakravarty.	» J. Am. Chem. Soc., 50, 2428-2436.	D'après C. [1928], II/2, 2013.	84.
462. Niederl et Casty.	1929 Monatsh., 51, 86-92.	D'après C. [1929], I/2, 2411.	62, 81, 84, 190.
463. Niederl.	» J. Am. Chem. Soc., 51, 2426-2430.	D'après C. [1929], II/2, 1797 et 3228.	62, 85, 191.
464. Kroll.	» Pr.-verb. Soc. Phys. Nat. Bx., [1928-29], p. 43 (séance du 27/VI 1929).		25, 26, 49, 60, 63, 103.
465. J. Braun.	» Annalen, 472, 1-89.		13, 18, 20, 55, 59, 70, 80, 85, 130.
466. Borsche, Walter et Niemann.	» Ber., 62, 1360-1366.	D'après C. [1929], I/2, 2982.	11, 17, 20, 74.
467. Borsche et Niemann.	» Ber., 62, 2043-2045.	D'après C. [1929], II/2, 2461.	11, 17, 53.
468. Matei.	» Ber., 62/II, 2095.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 91.	11, 20, 23, 25.
469. K. S. Naik, R. D. Desai et H. R. Desai.	» J. Indian Chem. Soc., 6, 83.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 109.	10, 17, 52.
470. Thiel et Jungfer.	» Z. anorg. Chem., 178, 49.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 1252.	12, 17, 49.
471. Ghatak et Dutt.	» J. Indian Chem. Soc., 6, 465.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 427.	12, 17, 35, 49.
472. Madinaveitia et Buruaga.	» An. Soc. Esp., 27, 647.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 411.	15, 16.
473. Baker et Eastwood.	» J. Chem. Soc., [1929], 2897-2907.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 615-616.	11, 52.
474. J. Scheiber et K. Sändig.	— « Die künstlichen Harze », Stuttgart [1929].		101.
474a. Robertson et Stephenson.	1930 J. Chem. Soc., [1930], 313.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 1262.	15.
475. Bradley, R. Robinson et Schwarzenbach.	» J. Chem. Soc., [1930], 793.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 1452.	15.
476. R. Robinson et Schwarzenbach.	» J. Chem. Soc., [1930], 822.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 1454.	14.

TABLE III
Travaux divers.

477. Dumas et Pelligot.	1835 Annales, 58, 32.		117.
478. Gerhardt.	1840(?) Annales, 7 [III], 215.	Cité dans Baekeland [160].	96.
479. Piria.	1843 Annalen, 48, 75.	Cité dans Baekeland [160] et Lebach [163].	96.
480. d°	1845 Annalen, 56, 37.	Cité dans Baekeland [160], Lebach [163], [190] et Scheiber [228].	96.
481. d°	1852 Annalen, 81, 245.	Cité dans Baekeland [160].	96.
482. d°	1855 Annalen, 96, 357.	d°	96.

483. Beilstein et Seelheim.	1860(?) Annalen, 117 , 88	Cité dans Baekeland [160].	96.
484. Gorup-Besanez.	1868 Annalen, 147 , 248.		117.
485. Kraut.	1870 (?) Annalen, 156 , 123.	Cité dans Baekeland [160] et Lebach [163].	96.
486. Hoffmann.	1872 Ber., 5 , 704.		40.
487. d°	» Ber., 5 , 720.		40.
488. Barth et Senhofer.	» Annalen, 164 , 122 (note).		145.
489. Baeyer.	1873 Ber., 6 /I, 220.		9.
490. Kopp.	» Ber., 6 I, 447.		145.
491. Hoffmann.	1874 Ber., 7 I, 526.		40.
492. d°	1875 Ber., 8 /I, 61.		40.
493. Böttinger.	1876 Ber., 9 /I, 182.		145.
494. Barth.	» Ber., 9 /I, 308.		145.
495. Annaheim.	1877 Ber., 10 /I, 975.		145.
496. Barth et Weidel.	» Ber., 10 /II, 1464.		145.
497. Schotten.	1878 Ber., 11 /I, 784.	Cité dans Baekeland [160].	96.
498. Claesson et Lundwall.	1879 J. pr. Chem., 19 [II], 244.		117.
499. d°	1880 Ber., 13 /II, 1699.		117.
500. Koelie.	» Ber., 13 /II, 1953.		36.
501. Merz et Weith.	1881 Ber., 14 /I, 195.		27.
502. Pechmann.	» Ber., 14 /II, 1863.		145.
502a. Nencki et Sieber.	» J. pr. Chem., 23 [II], 147.		152.
502b. d°	» J. pr. Chem., 23 [II], 537.		152.
502c. Hazura et Julius.	1884 Monatsh., 5 , 189.	D'après Bull., 42 [II] [1884], 652.	145.
503. Hoffmann.	1885 Ber., 18 /II, 1821.		40.
504. Claus et Trai- ner.	1886 Ber., 19 /II, 3004.		57.
505. Moitessier.	» Jahresber., [1886], 676.	Cité dans Baekeland [160].	96.
506. Hinsberg et Udranszky.	1889 Annalen, 254 , 252.		114.
507. Tollens.	1889(?) (?)	Cité dans Manasse [74], ainsi que dans Fourneau, Mlle Benoit et Firmenich [557] à la p. 863.	48, 71.
508. Claus et Rup- pel.	1890 J. pr. Chem., 41 [II], 48.		125, 179.
509. Farbenfabriken vormals Bayer u. C ^o à Elber- feld.	» Brev. allem., 58.483	D'après Ber., 24 /Ref. [1891], 873.	68.
510. Dreher et Kos- tanecki.	1893 Ber., 26 /I, 72, no- te 2.		26, 155.
511. Grimaux.	1895 C. R., 121 , 88.	On Bull., 13 [III] [1895], 900.	145, 147, 150.
512. Stoermer.	» Ber., 28 /I, 1253.		9, 73.
513. Beilstein.	— « Handbuch der Or- ganischen Che- mie » (3 ^e éd.), II [1896], p. 1109.		96.
513a. O. Hesse.	1896 Annalen, 289 , 61.		148, 151, 152.
513b. R. Meyer.	1897 Z. phys. Chem., 24 , 468.		162.
514. Einhorn.	1898 Annalen, 301 , 95.		115.
515. Bistrzycki et H. Simonis.	» Ber., 31 /III, 2812.		9.
516. H. Simonis.	» Ber., 31 /III, 2821.		9.
517. Vorländer et ses collabor.	1899 Annalen, 309 , 348- 383.	On y trouve beaucoup de biblio- graphie relative au sujet.	7
518. Minovici.	» Ber., 32 /II, 2206.	(Cf. également J. Houben et W. Fischer [551].)	9.
518a. Collie et Tick- le.	» J. Chem. Soc., 75 , 710.		173.
519. Ullmann.	1900 Ber., 33 , 2476.		117.
519a. Fosse et Ett- linger.	» Bull., 23 [III], 517.		36, 37.
520. Mackenzie.	1901 J. Chem. Soc., 79 , 1209.		11.
520a. Baeyer et Vil- liger.	» Ber., 34 /II, 2679- 2698.		173.
521. Werner.	» Ber., 34 /III, 3300.		34, 174.
521a. Baeyer et Vil- liger.	1902 Ber., 35 /I, 1201.		53, 110.

522. d*	1902 Ber., 35 /III, 3013.	68.
523. Bistrzycki.	» Ber., 35 /III, 3137, note 2.	68.
524. Meyer-Jacobson	— « Lehrbuch der organischen Chemie » (2 ^e éd.), II, 1, [1902?], p. 468.	96.
524a. C. Bülow.	1903 Ber., 36 /I, 730.	152.
525. Ullmann.	» Annalen, 327 , 104.	117.
525a. H. Liebig.	» Ber., 36 /III, (3046-3051) 3050-3051.	145.
525b. Fosse.	1904 C. R., 138 , 1051.	179.
525c. Collie et Tick- le.	» J. Chem. Soc., 85 , 971.	173.
526. Graebe.	1905 Annalen, 340 , 244.	117.
526a. H. Liebig.	» J. pr. Chem., 75 [II], (105-172) 144-146.	145.
526b. Willstätter et Pummerer.	» Ber., 38 /II, 1461.	173.
527. Clough.	1906 J. Chem. Soc., 89 , 771.	Cité dans Kauffmann et Egner, Ber., 46 /III [1913], 3781. 14.
528. Bucherer et Grolée.	» Ber., 39 /I, (986-1013) 986-988, 998-1000, 1004.	9.
528a. H. Liebig.	» J. pr. Chem., 74 [II], (345-419) 349, 350, 365, 371.	145, 147.
528b. G. Denigès.	1907 Annales, 12 [VIII], 394.	On G. Denigès, « Précis de Chi- mie analytique ». 195.
529. R. Meyer et Marx.	» Ber., 40 /II, 1450.	145, 147, 150.
529a. H. Liebig.	1908 Annalen, 360 , (128-264) 129, 141.	145, 147.
530. Zincke (et Wugk).	» Annalen, 363 , (246-283) 279.	14.
530a. H. Liebig.	» « Studien in der Tritanreilhe », Giessen [1908].	145, 147.
530b. H. Decker et Fellenberg.	1908(?) Annalen, 364 , (1), note à la p. 17.	174.
531. Kehrman et Dengler.	1908 Ber., 41 /III, (3440) 3442.	28, 29, 147, 163.
531a. K. A. Hofmann, Metzler et Le- cher.	1910 Ber., 43 /I, 178.	173.
531b. K. A. Hofmann, Roth, Höbold et Metzler.	» Ber., 43 /II, 2624.	175.
531c. Baeyer.	» Annalen, 372 , (80-151) 98 (?).	155.
531d. d*	» Ber., 43 /II, (2337) 2339.	174.
532. Kehrman.	» Annalen, 372 , 287-355.	28, 29, 34.
532a. A. E. Tchitchi- babine.	1911 Ber., 44 /I, 443.	182.
533. R. Stoermer (et C. Decker).	» Ber., 44 II, (1853-1865) 1862.	9.
534. Noelling et Saas.	1913 Ber., 46 /I, 963.	68.
534a. Willstätter et Mallison.	1914 Sitzber. Preuss. Ak. Wiss. (1914), 769.	D'après C. [1914], II, 1358. 15.
534b. Watson et Sen.	» J. Chem. Soc., 105 , 359.	15.
534c. Rørdam.	1915 J. Am. Chem. Soc., 37 , 557.	D'après C. [1915], II, 28. 173.
535. J. Braun et Aust.	1916 Ber., 49 /I, 989.	34.
536. Kehrman.	1917 Annalen, 414 , 131.	34.
537. J. Braun.	1918 Ber., 51 /I, 440.	34.
538. M. Dominkie- wicz.	» C. R. Soc. Scs. Var- sovie, [1918], 280-302.	127.
539. Kehrman.	1921 Ber., 54 /I, 657.	34.
540. Fabre.	1922 Annales, 18 [IX], (49-116) 81-82, 97-115.	68.

540a. K. Rast.	1922 Ber., 55/I, 1051.		124.
540b. d'	» Ber., 55/III, 3727.		124.
541. R. Meyer et Gerloff.	1923 Ber., 56/I, 98.		34.
542. Széki.	» Ber., 56/II, 2464.		68.
542a. Ekeley et Carpenter.	1924 J. Am. Chem. Soc., 46, 446.		191.
543. R. Meyer et Gerloff.	» Ber., 57 I, 591.		34.
544. R. Meyer et Funke.	» Ber., 57 II, 1360.		34.
545. Willstätter et Schmidt.	» Ber., 57/II, 1945.		15.
546. Baekeland et Bender.	.925 (Voir n° 224).		1, 11, 36, 74.
547. Széki.	» Acta Szeged., (1925), 5.	D'après C. [1926], I, 1983.	68.
547a. E. Fromm et A. Friedrich.	1926 Z. ang. Chem., 39, 824.		124.
548. Orndorff et Lacey.	1927 J. Am. Chem. Soc., 49, 818.	D'après Bull., 42 I [IV] [1927], 698.	34.
549. Orndorff et Mc Nulty.	» J. Am. Chem. Soc., 49, 992.	D'après Bull., 42 I [IV] [1927], 815.	34.
550. Orndorff et Wang.	» J. Am. Chem. Soc., 49, 1284.	D'après Bull., 42 I [IV] [1927], 1073.	34.
550a. Tchelitseff et Mlle Nasaroff.	» Bull., 41 [IV], 805.		173.
551. J. Houben et W. Fischer.	» Ber., 60 II, (1759-1778) 1760, note 1.		J.
552. Choryguine.	» Ber., 60 II, 2373.		68.
553. P. Pfeiffer.	— « Organische Molekülverbindungen » (2 ^e éd.), Stuttgart [1927].		83.
554. Choryguine.	1928 Ber., 61 II, 2516.		68.
554a. Grignard et Fluchaire.	» Annales, 9 [X], 5.		191.
555. Weiss et Werk-sammer.	» Monatsh., 50, 115.	D'après Bull., 48 [IV] [1930], 263.	S, 15, 18, 33, 86.
555a. Abbott, G.A.R. Kon et Satchell	» J. Chem. Soc., 133, 2514.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 68.	194.
556. Hardy.	1929 J. Chem. Soc., [1929], 1000.	D'après Bull., 46 [IV] [1929], 1355.	68.
556a. J. Colonge.	» Bull., 45 [IV], 200.		194.
556b. Kroll.	» Pr.-verb. Soc. Phys. Nat.Bx., [1928-29], (43-58) 57 (séance du 27/VI 1929).		191.
557. Fourneau, Mlle Benoit et Fir-menich.	1930 Bull., 47 [IV], (558-555) 563, note 11.		71.
558. F. Lewis, S. Shaffer, W. Trieschmann et H. Cogan.	» J. Industr. Engin. Chem., 22, 34.	D'après Bull., 50 [IV] [1931], 314	117.
559. J. Colonge.	1931 Bull., 49 [IV], 426	On thèse Université, Lyon [1930]	191, 194.
560. G. A. R. Kon et E. Leton.	» J. Chem. Soc., [1931], 2496.	D'après Bull., 52 [IV] [1932], 219.	191, 194.

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

(Les chiffres désignent les n^{os} des références
dans les tables bibliographiques.)

- Abbott (A.E.), Kon (G.A.R.) et Satchell (R.D.), 553a.
Abel, 61.
Abonyi, 258.
Adams, v. Brubaker; Puntambeker.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation à Berlin, 16.
Annaheim, 495.
Appenzeller, v. Sachs.
Aubin, v. Graebe.
Aust, v. Braun (J.v.).
Auwers (K.), 148, 149.
— et Schröter (O.), 339c.
Aylsworth, 181.
Baekeland, 160, 161, 162, 178, 182, 183, 192.
— et Bender, 224, 424, 546.
— et Harwey, 211.
Baeyer, 1, 2, 3, 4, 12, 283, 352, 489, 531c, 531d.
— et Lazarus, 301.
— et Villiger, 112, 113, 338, 520a, 521a, 522.
Bakelite Cy, Ltd, Cowley, Middlesex, 164, 365.
Bakelite Corporation à New-York, 164, 365.
Bakelit Gesellschaft à Berlin, 164, 365.
Baker, 442.
— et Eastwood, 473.
Banerjea, v. Sen (R.N.).
Bargellini et Forli-Forti, 382.
Barth, 494.
— et Senhofer, 488.
— et Weidel, 496.
Barthélemy, 229.
Basu, v. Sen (H.K.).
Baud (P.), 215.
Baumann, 25, 26, 29, 298, 299, 304. —, v. Ecales.
Beatty, 386.
Becker, v. Decker (H.).
Behn, v. Stoermer.
Beilstein, 513.
— et Seelheim, 483.
Bender, v. Baekeland.
Benoit (Mlle), v. Fournneau.
Berkhout, v. Borsche.
Berres, v. Dilthey.
Bertoni, 47.
— et Zenoni, 52.
Betti (M.), 102a, 108a, 108b, 120b, 127a, 143a.
Biehringer, 82, 85, 179=383.
Biginelli, 320.
Bilhuber (E.A.), 197.
Bischoff, Fröhlich et Goldblatt, 150.
Bistrzycki, 523.
— et Oehlert, 80.
— et Schepper (Y.de), 94.
— et Simonis (H.), 515.
— et Zen-Ruffinen, 205.
Blanksma, v. Ekenstein.
Blumer, 115.
Bodecker, v. Vorländer.
Boehm, 108, 121, 123.
Boehring et Fils à Waldhof, 325, 326, 327.
Böeseken, 246.
Borsche, 383a, 401a.
— et Berkhout, 124.
— et Niemann, 467.
—, Walter et Niemann, 466.
Böttiger, 14, 285, 291, 293, 493.
Bottler (M.), 204.
Bradley et Robinson (R.), 455.
—, Robinson (R.), et Schwarzenbach, 475.
Brass et Sommer, 260.
Braun (J.v.), 274, 465, 537.
— et Aust, 535.
Breslauer et Pictet, 132.
Brock, v. Redman.
Brode, v. Littman.
Brubaker et Adams, 254.
Bucherer et Grolée, 141, 350, 528.
Bülow (C.), 345, 524a.
— et Deseniss, 351.
— et Sautermeister, 342a.
— et Sprösser, 361.
Burton, v. Pechmann.
Buruaga, v. Madinaveitia.
Buttenberg, 70.
Calvet, v. Chattaway.
Calvet-Prats, v. Chattaway.
Candea, 420. —, v. Danaila.
Caro, 56, 58, 63.
Carpenter, v. Ekeley.
Cassella à Francfort-sur-le-Mein, 332.
Casty, v. Niederl.
Causse 79, 316.
Chakravarty, v. Sen (R.N.).

- Chapman, Perkin et Robinson (H.), 448.
 Charvine et Kouznietzoff, 339.
 —, Naoumoff et Sandourine, 343.
 Chattaway, 231.
 — et Calvet, 266, 268, 269.
 — et Calvet-Prats, 249.
 — et Morris, 253, 270.
 Chemische Fabrik auf Aktien vormal's
 Schering à Berlin, 227, 425.
 —, Jordan, Schoeller et Clerc, 431.
 Choryguine, 445, 532, 554.
 Claesson et Lundvall, 498, 499.
 Claisen, 31, 32, 220.
 Claus et Ruppel, 508.
 — et Trainer, 30, 504.
 Clerc, v. Chemische Fabrik auf Aktien
 vorm. Schering à Berlin; Sche-
 ring-Kahlbaum A. G. à Berlin.
 Clough, 527.
 Clowes et Tollens, 97.
 Cogan (H.), v. Lewis (F.).
 Cohen, v. Pechmann.
 Collie et Tickle, 518a, 525c.
 — et White, 395.
 Colonge (J.), 556a, 559.
 Comey, v. Michael (A.).
 Coster van Voorhout, 206.
 Counciler, 87.
 Dahl et Cie à Barmen, 73.
 Danaila, v. Liebermann.
 — et Candea, 400.
 Danckwortt, 166.
 De (S.C.), 443.
 Decker (C.), v. Stoermer.
 Decker (H.), et Becker, 393.
 — et Fellenberg, 451, 356, 357, 360,
 530b.
 — et Felser, 363a.
 Deichler à Nieder-Ingelheim-sur-le-
 Rhin, 324.
 De Laire, 135.
 Delépine, 106.
 Dengler, v. Kehrman.
 Denigès (G.), 167, 367, 528b.
 Desai (H.R.), v. Naik (K.S.).
 Desai (R.D.), v. Naik (K.S.).
 Deseniss, v. Bülow (C.).
 Dianine, 313.
 Dickinson et Heilbron, 434, 435.
 —, Heilbron et O'Brien, 458.
 Dieckmann, 337.
 Dilthey, Berres, Hölteroff et Wübken,
 428.
 Dischendoerfer, 257, 264.
 — et Nesitka, 265.
 Doebner, 13, 86.
 Dolgoff, v. Ipatieff.
 Dominkiewicz (M.), 538.
 Dorogi, 372.
 Drabble et Nierenstein, 144.
 Dreher et Kostanecki, 510.
 Driver, 252.
 Dufraisse (Ch.), 281a.
 Duisberg, v. Pechmann.
 Dumas et Pelligot, 477.
 Dutt, v. Ghatak.
 Eastwood, v. Baker.
 Eggert, v. Troeger.
 Einhorn, 514.
 Ekeley et Carpenter, 542a.
 Ekenstein et Blanksma, 170.
 Elbs, 64.
 Elias, v. Simonis (H.).
 Eliasberg et Friedländer, 87.
 Ellis (C.), 213.
 Emilewicz et Kostanecki, 96.
 Erzinger, 198.
 Escales et Baumann, 302.
 Etti, 15.
 Ettlinger (J.), v. Fosse (R.).
 Ewer et Pick, 295.
 Fabinyi, 9.
 — et Széki, 346, 347, 354.
 Fabre, 216, 540.
 Farbenfabriken vormal's Bayer u. Cie
 à Elberfeld, 38, 39, 41=340, 42=
 311, 75, 98, 103, 104, 309, 509.
 Farbwerke vormal's Meister, Lucius u.
 Brüning à Höchst-sur-le-Mein, 67,
 68, 69.
 Fasbender, 33, 306.
 Fedoroff (Mme), v. Rodionoff.
 Fellenberg, v. Decker (H.).
 Felser, v. Decker (H.).
 Feuerstein et Lipp (A.), 118.
 Fiedler (Mme), v. Pummerer.
 Firmenich, v. Fourneau.
 Fischer (Em.) et Nouri, 406.
 Fischer (O.) et Koning, 408.
 Fischer (W.), v. Houben (J.).
 Fluchaire, v. Grignard.
 Forli-Forti, v. Bargellini.
 Fosse (R.), 116, 120a, 525b.
 — et Ettlinger (J.), 519a.
 Fourneau, Benoit (Mlle) et Firmenich,
 557.
 Frankforter, v. Harris (E.E.).
 Freudenberg et Harder, 250.
 Friedländer, v. Eliasberg.
 — et Lenk, 186.
 Friedrich (A.), v. Fromm (E.).
 Fries et Hübner, 139.
 — et Kann, 146.
 — et Klostermann, 140, 349.
 — et Lindemann, 394a.

- Fritsch, 88, 323.
 Fröhlich, v. Bischoff.
 Fromm (E.) et Friedrich (A.), 547a.
 Funke, v. Meyer (R.).
 Gaebel, v. Zincke.
 Geigy et Cie à Bâle, 37.
 Gerhardt, 478.
 Gerloff, v. Meyer (R.).
 Gesellschaft f. chemische Industrie à Bâle, 312.
 Ghatak et Dutt, 471.
 Ghosh (Ben.), v. Sen (R. N.).
 Ghosh (B.N.), 397, 402. —, v. Jacobson.
 Girbes, v. Lifschitz.
 Glawe, v. Liebermann.
 Gnehm et Schüle, 95.
 Goldblatt, v. Bischoff.
 Goldenzweig, 195.
 Goldschmidt à Francfort-sur-le-Mein, 93.
 Goldemann, v. Zincke.
 Goodwin et Tollens, 131.
 Gorup-Besanez, 484.
 Göschke et Tambor, 177=381.
 Graebe, 526.
 — et Aubin, 308.
 Graeger, v. Pechmann.
 Grignard et Fluchaire, 534a.
 Grimaux, 511.
 Grolée, v. Bucherer.
 Grüters, v. Zincke.
 Guyot et Haller, 129.
 Habermann, 294.
 Haller, v. Guyot.
 Hanke, v. Pechmann.
 Hantzsch, 203.
 — et Zürcher, 307.
 Harder, v. Freudenberg.
 Hardy, 536.
 Harnisch, 377.
 Harwey, v. Baekeland.
 Harris (E.E.) et Frankforter, 244.
 Hazura (K.) et Julius (P.), 502c.
 Heilbron, v. Dickinson.
 Heintschel, 136.
 Held, 317.
 Helfenstein, v. Karrer.
 Henke, v. Zincke.
 Herb (O.), v. Liebig (H.v.).
 Herovici (L.), 414. —, v. Simonis (H.).
 Herzberg et Noelling, 55.
 Herzog, 210.
 Herzog (R.O.), 245.
 Herzog (W.) et Kreidl, 214.
 Herzog et Kruh, 102.
 Hesse (O.), 513a.
 Hewitt et Pope, 84.
 — et Turner, 105.
 Heyden Nachfolger à Radebeul, 77.
 Hildesheimer, 107.
 Hinsberg, 217, 221, 271.
 — et Meyer, 255.
 — et Udranszky, 506.
 Hirst, 440.
 Höbold, v. Hofmann (K.A.).
 Hoffmann, 486, 487, 491, 492, 503.
 Hoffmann (K.), 66.
 Hofmann (K.A.), Metzler et Lecher, 531a.
 —, Roth, Höbold et Metzler, 531b.
 Hohorst, v. Zincke.
 Holländer, 364.
 Hölteroff, v. Diltthey.
 Homolka, 300.
 Hosaeus, 59.
 Houben (J.) et Fischer (W.), 551.
 Hovard, v. Pope.
 Hübner, v. Fries.
 Huppmann, v. Pummerer.
 Hürlimann, v. Karrer.
 Hurt (H.), v. Liebig (H.v.).
 Hutin, 201, 202.
 Interessen Gemeinschaft Farbenindustrie A.G. à Francfort-sur-le-Mein et Korten, 433.
 Ipatieff et Dolgoff, 275.
 Irvin et Robinson (R.), 438.
 Jablonower, 191.
 Jacobson et Ghosh (B.N.), 396, 398, 399.
 Jacobson (P.), v. Meyer (V.).
 Jaeger, 5.
 Japp et Meldrum, 327a.
 Jones, v. Kehrman.
 Jordan, v. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. Schering à Berlin; Schering-Kahlbaum A.G. à Berlin.
 Julius (P.), v. Hazura (K.).
 Jungfer, v. Thiel.
 Kahl, 89. —, v. Möhlau.
 Kann, v. Fries.
 Kar, v. Sen (R.N.).
 Karrer, Widmer, Helfenstein, Hürlimann, Nievergelt et Monsarra-Thoms, 441.
 Katz, v. Löwenbein.
 Kehrman 532, 536, 539.
 — et Dengler, 531.
 — et Jones, 369.
 — et Rieder, 427.
 — et Silzer, 168.
 — et Stiller, 188.
 Keim (P.), v. Liebig (H.v.).
 Kleberg, 43, 46.
 Klierl, 155.

- Klinkerfues, 83.
 Klostermann, v. Fries.
 Koch, v. Möhlau.
 Koelle, 500.
 Köhler, v. Votocek.
 Komarowski et Kostanecki, 319.
 Kon (G.A.R.), v. Abbott (A.E.).
 — et Leton (E.), 560.
 König, v. Fischer (O.).
 Kopp, 490.
 Korten, v. I.G. Farbenindustrie A.G.
 à Francfort-sur-le-Mein.
 Kostanecki, v. Dreher; Emilewicz;
 Komarowski.
 — et Weber, 318.
 Kouznietzoff, v. Charvine.
 Krafft, v. Pechmann.
 Kramarsic, v. Rebek.
 Kraut, 485.
 Kreidl, v. Herzog (W.).
 Kroll, 230, 429, 437, 464, 556b.
 Kruh, v. Herzog.
 Lacey, v. Orndorff.
 Laire (De Laire), 135.
 Lamoni, 368.
 Lang, v. Schmidlin.
 Lazarus, v. Baeyer.
 Lebach, 163, 190, 225.
 Lecher, v. Hofmann (K.A.).
 Lederer, 76.
 Lehmann, v. Simonis (H.).
 Lenk, v. Friedländer.
 Leonardi, v. Mazzara.
 Leonhardt et Cie à Mulheim, 40.
 Leton (E.), v. Kon (G.A.R.).
 Levi, 78.
 Lewis (F.), Shaffer (S.), Trieschmann
 (W.) et Cogan (H.), 538.
 Liebermann, 11, 123a.
 — et Danaila, 355.
 — et Lindenbaum, 133.
 —, Lindenbaum et Glawe, 132.
 — et Schwarzer, 7.
 — et Seidler, 34.
 Liebig (H.v.), 327b, 339a, 348a, 351a,
 356b, 360a, 525a, 526a, 528a, 529a
 530a.
 — et Hurt (H.), 339b.
 — et Keim (P.), 356a.
 —, Keim (P.) et Herb (O.), 357a.
 Liebschütz et Wenzel, 126.
 Lifschitz et Girbes, 261, 449.
 Lindemann, v. Fries.
 Lindenbaum, v. Liebermann.
 Lipp (A.), 437. —, v. Feuerstein.
 Lippmann (Ed.), 385.
 Littman et Brode, 281.
 Lounyak, 128, 157.
 Löwenbein (A.), 413.
 Löwenbein et Katz, 430.
 Lund, 267, 456.
 Lundvall, v. Claesson.
 Mackenzie, 520.
 Mc. Nulty, v. Orndorff.
 Madinaveitia et Buruaga, 472.
 Mallison, v. Willstätter.
 Manasse, 74, 119.
 Manchot, 469.
 Manfred, 259.
 Marx, v. Meyer (R.).
 Matei, 468.
 Mazzara et Leonardi, 50, 51.
 Medlewski (Mlle), 404.
 Meer (ter Meer), 6.
 Meldrum, v. Japp.
 Merwe, v. Vorländer.
 Merz et Weith, 501.
 Metzler, v. Hofmann (K.A.).
 Meyer v. Hinsberg.
 Meyer (H.), 222.
 Meyer (K.H.), 370.
 Meyer (R.), 513b.
 — et Funke, 223, 544.
 — et Gerloff, 541, 543.
 — et Marx, 529.
 — et Pfotenbauer, 353.
 — et Witte, 156, 363.
 Meyer (V.) et Jacobson (P.), 524.
 Michael (A.), 17, 35, 90, 290.
 — et Comey, 18.
 — et Ryder, 28.
 Michaelis (O.), 413.
 Minovici, 518.
 Möhlau et Kahl, 91, 92.
 — et Koch, 81.
 — et Strohbach, 99.
 Moitessier, 505.
 Molisch, 27.
 Monsarra-Thoms, v. Karrer.
 Morris, v. Chattaway.
 Müller (A.), 423.
 Müller (F.), 417.
 Müller (Fr.), v. Thiel (A.).
 Murakami et Robinson (R.), 454.
 Murray, v. Orndorff.
 Müther et Tollens, 130.
 Mylo, v. Wohl.
 Naik (K.S.), Desai (R.D.) et Desai
 (H.R.), 469.
 Naoumoff, v. Charvine.
 Nasaroff (Mlle), v. Tchelitseff.
 Nencki (M.), 24.
 — et Sieber (N.), 502a, 502b.
 Nesitka, v. Dischendoerfer.
 Niederl, 460, 463.
 — et Casty, 462.

- Niemann, v. Borsche.
 Nientowski, 138.
 Nierenstein, v. Drabble.
 — et Webster, 153.
 Nievergelt, v. Karrer.
 Noelting, v. Herzberg.
 — et Saas, 387, 534.
 Nouri, v. Fischer (Em.).
 Nourisson, 303.
 O'Brien, v. Dickinson.
 Oehlert, v. Bistrzycki.
 Oetker, v. Stoermer.
 Orient, 340.
 Orndorff et Lacey, 548.
 — et Mc. Nulty, 549.
 — et Murray, 405.
 — et Wang, 550.
 Pauly et Schanz, 218.
 Pechmann, 21, 284, 286, 322, 328, 502.
 — et Burton, 315.
 — et Cohen, 296, 297.
 — et Duisberg, 292.
 — et Graeger, 334.
 — et Hanke, 333.
 — et Krafft, 333, 336.
 — et Schaal, 329.
 — et Schwarz, 330, 331.
 — et Welsh, 22.
 Pelligot, v. Dumas.
 Perci (E.), 394.
 Perkin, v. Chapman.
 Perkin (W. H.) et Trikojus, 232.
 Peters et Simonis, (H.), 362.
 Petschek et Simonis (H.), 389.
 Pfeiffer (P.), 553.
 Pfotenhauer, v. Meyer (R.).
 Pick, v. Ewer.
 Pictet, v. Breslauer.
 Piria, 479, 480, 481, 482.
 Pope, v. Hewitt.
 — et Howard, 171, 172, 173.
 Posner, 342.
 Pratt, Robertson et Robinson (R.), 437.
 Pummerer, v. Willstätter.
 — et Fiedler (Mme), 445.
 — et Huppman, 446.
 Puntambeker et Adams, 248.
 Quietensky, v. Späth.
 Raschig, 184.
 Rast (K.), 540a, 540b.
 Rebek et Kramarsic, 272.
 Reddelien, 371.
 Redman, Weith et Brock, 193.
 Richter, 376.
 Rieder, v. Kehrman.
 Robertson, v. Pratt.
 — et Robinson (R.), 428a, 434a, 436,
 439, 431, 432.
 Robertson, Robinson (R.) et Struthers, 450.
 — Robinson (R.) et Sugiura, 433.
 — et Stephenson, 474a.
 Robinson (R.), v. Bradley; Chapman; Irvin; Murakami; Pratt; Robertson
 — et Schwarzenbach, 476.
 Rodionoff et Fedoroff (Mme), 233.
 Rogoff, 100, 110, 114, 136a.
 Rördam, 534c.
 Roth, v. Hofmann (K.A.).
 Roussanoff, 43, 44.
 Rowell, 251.
 Ruppel, v. Claus.
 Ryder, v. Michael (A.).
 Saas, v. Noelting.
 Sachs et Appenzeller, 154.
 Sändig (K.), v. Scheiber (J.).
 Sandourine, v. Charvine.
 Satchell (R.D.), v. Abbott (A.E.).
 Sato et Sekine, 212.
 Sautermeister, v. Bülow (C.).
 Schaal, v. Pechmann.
 Schanz, v. Pauly.
 Scheiber (J.), 228, 280, 426.
 — et Sändig (K.), 279, 474.
 Schepper (Y.de), v. Bistrzycki.
 Schering-Kahlbaum A.G. à Berlin, 432.
 —, Jordan, Schoeller et Clerc, 431.
 Schleussner et Voswinkel, 207.
 Schmid, 258.
 Schmidlin et Lang, 180, 373, 384.
 Schmidt, v. Willstätter.
 Schoeller, v. Chemische Fabrik auf
 Aktien vorm. Schering à Berlin;
 Schering-Kahlbaum A.G. à Berlin.
 Schönberg et Schütz, 447.
 Schöpff, 72.
 Schotten, 497.
 Schreier, v. Wenzel.
 — et Wenzel, 125.
 Schröter (O.), v. Auwers (K.).
 Schütz, v. Schönberg.
 Schwarz, v. Pechmann.
 Schwarzenbach, v. Bradley; Robinson (R.).
 Schwarzer, v. Liebermann.
 Schuhmann, v. Simonis (H.).
 Schüle, v. Gnehm.
 Schulenburg, 418.
 Seelheim, v. Beilstein.
 Seidler, v. Liebermann.
 Sekine, v. Sato.
 Selivanoff, 305.
 Sen, v. Watson.
 Sen (H.K.) et Basu, 459.
 Sen (R.N.) et Banerjea, 277.
 — et Chakravarty, 263 = 461.

- Sen (R. N.) et Ghosh (Ben.), 262.
 — et Kar, 276.
 Senhofer, v. Barth.
 Shaffer (S.), v. Lewis (F.).
 Siboni, 33.
 Sieber (N.), v. Nencki (M.).
 Siebert, v. Zincke.
 Silzer, v. Kehrman.
 Simon, 122.
 Simonis (H.), 196, 403, 410, 316. —,
 v. Bistrzycki; Peters; Petschek.
 — et Elias, 401.
 — et Herovici (L.), 407.
 — et Lehmann, 390.
 — et Remmert, 392.
 — et Schuhmann, 409.
 Sommer, v. Brass.
 Sonn, 411, 412.
 Sonnenschein (R.), 226.
 Späth et Quietensky, 236.
 Sprösser, v. Bülow (C.).
 Steiner, 10.
 Steopoe, 444.
 Stephenson, v. Robertson.
 Stevens, 247.
 Stiller, v. Kehrman.
 Stoermer, 312.
 — et Behn, 109.
 — et Decker (C.), 333.
 — et Oetker, 109.
 Story, 134.
 Strohbach, 111. —, v. Möhlau.
 Struthers, v. Robertson.
 Sugiura, v. Robertson.
 Széki, 173, 273, 378, 421, 342, 347. —,
 v. Fabinyi.
 Tambor, 176=380. —, v. Göschke.
 Tchelitseff et Nasaroff (Mile), 330a.
 Tchitchibabine (A.E.), 332a.
 Ter Meer, 6.
 Thiel et Jungfer, 470
 Thiel (A.) et Müller (Fr.), 419.
 Tickle, v. Collie.
 Tollens, 60, 307. —, v. Clowes;
 Goodwin; Muther.
 Trainer, v. Claus.
 Traubenberg, 219.
 Trieschmann (W.), v. Lewis (F.).
 Trikojus, v. Perkin (W.H.).
 Troeger et Eggert, 321.
 Trzcinski, 19, 20.
 Turner, v. Hewitt.
 Udransky, v. Hinsberg.
 Uermenyi, v. Ullmann.
 Ullmann, 194, 319, 323.
 — et Uermenyi, 187.
 Inverzagt, 341.
 Varda, 49, 34.
 — et Zenoni, 48.
 Villiger, v. Baeyer.
 Voorhout (Coster van), 206.
 Vorländer, Merwe et Bodecker, 379.
 — et ses collaborateurs, 317.
 Voswinkel, v. Schleussner.
 Votocek et Köhler, 388.
 Wagner, 417.
 Wallach, 8, 174.
 Walter, v. Borsche.
 Wang, v. Orndorff.
 Watson et Sen, 334b.
 Weber, 348.
 Weber, v. Kostanecki.
 Webster, v. Nierenstein.
 Weidel et Wenzel, 101.
 Weiss et Werksammer, 333.
 Weith, v. Merz.
 Weith, v. Redman.
 Welsh, v. Pechmann.
 Wenzel, v. Liebschütz; Schreier; Wei-
 del.
 — et Schreier, 127.
 Wenzing, 391.
 Werksammer, v. Weiss.
 Werner, 321.
 Wesener, 36.
 White, v. Collie.
 Wichelhaus, 189, 282, 373.
 Widmer, v. Karrer.
 Wiechell, 71.
 Willstätter et Mallison, 334a.
 — et Pummerer, 326b.
 — et Schmidt, 343.
 Witte, v. Meyer (K.).
 Wittenberg, 287, 289.
 Wohl et Mylo, 183.
 Wolff (H.), 209.
 Wolff (W.), 62.
 Wollenberg, v. Zincke.
 Wübken, v. Diltney.
 Wugk, v. Zincke.
 Yssel de Schepper, v. Bistrzycki.
 Zenoni, 65. —, v. Bertoni; Var-
 da.
 Zen-Ruffinen, v. Bistrzycki.
 Zimmer et Cie, 120.
 Zimmermann (Mile A.), 208.
 Zincke et Gaebel, 382a.
 — et Goldemann, 338.
 — et Grüters, 344.
 — et Henke, 138.
 — et Hohorst, 147.
 — et Siebert, 142.
 — et Wollenberg, 139.
 — et Wugk, 339, 330.
 Zsuffa, 374.
 Zulkowsky, 23.
 Zuniga (W.), 416.
 Zürcher, v. Hantzsch.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE CRITIQUE DES TRAVAUX RELATIFS AUX CONDENSATIONS DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES, OU DE LEURS ÉTHERS, AVEC DES CORPS A FONCTION ALDÉHYDE OU CÉTONE.....	7
---	---

CHAPITRE PREMIER.

<i>Phénols, aldéhydes et cétones ayant fait l'objet de travaux. Agents de condensation utilisés</i>	7
§ 1. — Phénols	7
§ 2. — Aldéhydes	8
§ 3. — Cétones	9
§ 4. — Agents de condensation	17

CHAPITRE II.

<i>Condensations en présence des agents acides</i>	18
§ 1. — Généralités	18
§ 2. — Dérivés substitués du méthane « 1+2—4H ₂ O »	19
§ 3. — Quelques données particulières aux condensations des éthers de phénols avec les aldéhydes ou les cétones	23
§ 4. — Dérivés du xanthène « 1+2—2H ₂ O »	25
§ 5. — Produits résultant d'une oxydation par l'agent de condensation : Dérivés de la fluorone et de l'aurine; benzéines, pyronines et rosamines. Leucobases, bases de colorants et colorants	28
§ 6. — Acétals aromatiques (phénoliques) « 1+2—4H ₂ O »	36
§ 7. — Combinaisons résultant de l'union de quantités équimoléculaires de composants, avec ou sans élimination d'eau : Produits d'addition (aldolisation) « 1+1 » ou alcools-phénols; produits « 2+2—4H ₂ O », « 2+2—2H ₂ O » et autres	40
§ 8. — Dérivés halogénés d'alcools-phénols « 1+1 », formés par l'entrée en réaction de l'agent utilisé	56
§ 9. — Produits « 2+2—2H ₂ O » dérivés du diphenyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène	57
§ 10. — Combinaisons « 1+1—4H ₂ O » : Produits dont ni la constitution, ni la forme « 1+1—4H ₂ O » ne sont suffisamment prouvées; produits « 1+1—4H ₂ O » dérivés de la fuchsone; produits « 1+1—4H ₂ O » non saturés	58
§ 11. — Acétals cycliques « 2+1—4H ₂ O » ou dérivés de la benzo-dioxine-1,3. Autres produits de la forme « 2+1—4H ₂ O »	59
§ 12. — Combinaisons « 3+2—3H ₂ O » : Produits « 3+2—3H ₂ O » (de Fabinyi et Széki); produit « 3+2—3H ₂ O » (de Széki), ou dérivé de l'isophorone	61
§ 13. — Conclusions relatives aux réactions ayant lieu sous l'influence des agents acides. Essai d'interprétation des condensations « 1+2—4H ₂ O » comme se produisant en cinq ou, éventuellement, sept phases successives. Formation de semi-acétals aromatiques (phénoliques)	62
§ 14. — Produits de structures diverses. Rectifications apportées par différents auteurs à certains résultats. Produits dont la constitution n'a pas été établie ou l'a été d'une façon insuffisante..	71

	Pages
CHAPITRE III.	
<i>Condensations en présence des agents alcalins ou neutres</i>	83
CHAPITRE IV.	
<i>Résines artificielles aldéhydo- et céto-phénoliques</i>	91
§ 1. — Bakélites	91
§ 2. — Novolaks et salicélines	93
DEUXIÈME PARTIE (PARTIE EXPÉRIMENTALE)	
ACTION DE L'ACÉTONE ET DE QUELQUES-UNS DE SES HOMOLOGUES SUR LA RÉSORCINE	103
CHAPITRE PREMIER.	
<i>Diméthyl-dirésorcinémthane</i> (diméthyl-[tétroxy-2,2',4,4'-diphényl-1,1']-méthane)	103
§ 1. — Mode opératoire. Propriétés, dérivés et structure	106
§ 2. — Scission hydrolytique.	129
§ 3. — Combinaisons intermédiaires dans la formation du diméthyl-dirésorcinémthane et produits résultant de réactions accessoires entre l'acétone et la résorcine. Mécanisme de la formation du diméthyl-dirésorcinémthane	134
§ 4. — Produits secondaires formés, à côté du diméthyl-dirésorcinémthane, par l'action des agents de condensation sur la résorcine seule	143
§ 5. — Essais d'obtention de dérivés substitués du méthane par condensation de la résorcine avec des homologues de l'acétone ..	154
CHAPITRE II.	
<i>Dioxydiméthylxanthène</i> (dioxy-3,6-diméthyl-9,9-xanthène). <i>Sels d'oxonium qui en dérivent</i>	155
§ 1. — Préparation et purification du composé xanthénique	156
§ 2. — Propriétés, dérivés et structure	160
§ 3. — Sels d'oxonium issus du dioxydiméthylxanthène	166
§ 4. — Essais d'obtention de dérivés substitués du xanthène directement à partir de l'acétone, ou de ses homologues, et de la résorcine	177
§ 5. — Quelques remarques au sujet des di- β -naphtoxanthènes et de leur structure	178
CHAPITRE III.	
<i>Méthyl-résorcinyldiméthylvinyl-carbinol</i> (méthyl-[dioxy-2,4-phényl-1]-[diméthyl-2',2'-vinyl]-carbinol) <i>et combinaisons homologues</i>	183
§ 1. — Préparation et purification	187
§ 2. — Propriétés et dérivés	188
§ 3. — Édifice moléculaire	190
CHAPITRE IV.	
<i>Méthode chronométrique de dosage de l'acétone et de quelques-uns de ses homologues au moyen de la résorcine</i>	195
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	201
TABLES BIBLIOGRAPHIQUES	205
TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS	223

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

**Sels d'Oxonium. Preuves physiques
de leur existence.**

Vu : *Le Doyen,*

G. DUPONT.

Vu et approuvé :

Le Président de la thèse,

A. RICHARD.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 19 novembre 1932.

Le Recteur de l'Académie,

A. TERRACHER.

BORDEAUX

IMPRIMERIES DELMAS, CHAPON, GOUNOUILHOU,

6, place Saint-Christoly, 6.

56.499. — 1933.
